



TESIS - TK 142541

**DEGRADASI SELULOSA MENJADI GULA PEREDUKSI
MELALUI KOMBINASI PROSES SONIKASI DAN
HIDROTERMAL MENGGUNAKAN CAIRAN IONIK
DENGAN GAS PENEKAN NITROGEN**

MEILIEFIANA

NRP. 02211650010013

DOSEN PEMBIMBING

Dr.Ir. Sumarno, M.Eng

PROGRAM MAGISTER

BIDANG KEAHLIAN TEKNOLOGI PROSES

DEPARTEMEN TEKNIK KIMIA

FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI

INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER

SURABAYA

2018



THESIS - TK 142541

**CELLULOSE DEGRADATION TO REDUCING SUGAR
BY THE COMBINATION OF SONICATION
PRETREATMENT AND HYDROTHERMAL METHOD
USING IONIC LIQUID AND NITROGEN AS
PRESSURIZED GAS**

MEILIEFIANA

Student Identity Number 02211650010013

SUPERVISOR

Dr.Ir. Sumarno, M.Eng

MASTER PROGRAM

FIELD OF EXPERTISE PROCESS TECHNOLOGY

DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING

FACULTY OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY

INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER

SURABAYA

2018

LEMBAR PENGESAHAN TESIS

DEGRADASI SELULOSA MENJADI GULA PEREDUKSI MELALUI KOMBINASI PROSES SONIKASI DAN HIDROTERMAL MENGGUNAKAN CAIRAN IONIK DENGAN GAS PENEKAN NITROGEN

Tesis ini disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar
Magister Teknik (MT)
di

Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh:

Meiliefiana

NRP. 2316201013

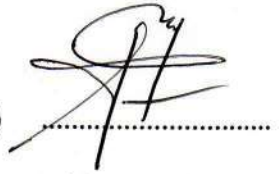
Tanggal Ujian : 10 Juli 2018

Periode Wisuda : September 2018

Disetujui oleh :

1. Dr. Ir. Sumarno, M.Eng.
NIP. 19640608 199102 1 001

(Pembimbing 1)



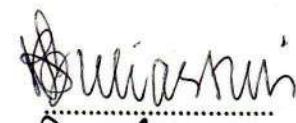
2. Prof. Dr. Ir. M.Rachimoellah, Dip. EST
NIP. 19491117 197612 1 001

(Penguji 1)



3. Dr. Ir. Sri Rachmania Juliastuti, M.Eng
NIP. 19590730 198603 2 001

(Penguji 2)




4. Dr. Eva Oktavia Ningrum, ST, M.Sc
NIP. 19841023 200912 2 009

(Penguji 3)



Dekan Fakultas Teknologi Industri
Institut Teknologi Sepuluh Nopember


Bambang Lelono Widjiantoro, ST., MT
NIP. 19690507 199512 1 001

Degradasi Selulosa Menjadi Gula Pereduksi melalui Kombinasi Proses Sonikasi dan Hidrotermal Menggunakan Cairan Ionik dengan Gas Penekan Nitrogen

Nama Mahasiswa : Meiliefiana
NRP : 2316201013
Dosen Pembimbing : Dr. Ir. Sumarno, M.Eng

ABSTRAK

Selulosa merupakan senyawa polisakarida organik yang berasal dari unit D-glukosa yang memiliki ikatan pada β -(1-4) glikosidik. Agar dapat dimanfaatkan lebih luas, selulosa perlu didegradasi menjadi oligomer atau monomernya seperti glukosa, fruktosa, dan lainnya. Pada penelitian ini, metode yang digunakan adalah dengan menggunakan cairan ionik dan kombinasi metode hidrotermal dengan perlakuan awal sonikasi. Tujuan penelitian adalah untuk mempelajari penambahan garam inorganik, asam dikarboksilat, dan gas penekan N_2 pada kombinasi metode sonikasi dan hidrotermal dalam hidrolisis selulosa untuk mendapatkan glukosa dan oligosakarida. Penelitian ini diawali dengan membuat campuran selulosa 20 g/L dan larutan asam oksalat (0,1M) - NaCl (20% w/w). Kemudian melakukan sonikasi sesuai dengan suhu dan waktu. Produk hasil sonikasi kemudian dimasukkan dalam reaktor hidrotermal. Proses hidrotermal dilakukan dengan memberi tekanan gas N_2 hingga 70 dan 200 bar pada suhu 125-200°C selama 30-180 menit. Setelah waktu reaksi dicapai, reaksi dihentikan dengan melakukan pendinginan secara mendadak pada reaktor hidrotermal. Selanjutnya memisahkan produk padatan dan cair. Sampel padatan dianalisa dengan XRD dan SEM. Sampel liquid dianalisa dengan reagen 3,5-dinitrosalicylic acid (DNS). Dari analisa tersebut didapatkan hasil bahwa proses sonikasi dan hidrotermal menghasilkan konsentrasi glukosa lebih tinggi dibandingkan proses hidrotermal saja. Hasil maksimum pada proses sonikasi dan hidrotermal menghasilkan konsentrasi glukosa sebesar 0,853 mg/ml pada suhu proses hidrotermal 185°C selama waktu 150 menit.

Kata kunci : degradasi, selulosa, sonikasi, hidrotermal, gula pereduksi

Cellulose Degradation To Reducing Sugar By The Combination Of Sonication Pretreatment And Hydrothermal Method Using Ionic Liquid And Nitrogen As Pressurized Gas

Student's Name : Meiliefiana
Student's Number : 2316201013
Supervisor : Dr. Ir. Sumarno, M.Eng

ABSTRACT

Cellulose is natural polysaccharide arranged from D-glucose units, which are linked through $\beta(1\rightarrow4)$ -glycosidic bonds. Cellulose can be depolymerized into glucose, fructose and other monomers. It will be a promising material for industrial application in the future. There are many methods to depolymerize cellulose such as acid hydrolysis, ionic liquid, and hydrothermal process. In this research we use hydrothermal process because it cheap, clean, and have limited corrosion problem. The aim of this research is to study the effect of both temperature and degradation time to reducing sugar production in hydrothermal process. In this research we use sodium chloride (NaCl) (20% w/w) as ionic liquid analog, oxalic acid (0,1M) as catalyst, and nitrogen gas as pressurizing agent in cellulose depolymerization to produce reducing sugar. By using ultrasound pretreatment, the crystallinity of cellulose can be decreased and it make cellulose more easier to depolymerised. In this study, hydrothermal process was done in subcritical condition at 200 bar and 125-200°C respectively with various reaction time (30-180 minutes) After hydrothermal process, the sample was separated as liquid and solid product. The solid product was analyzed using XRD and SEM. And liquid product was analyzed by 3,5 di-nitrosalicylic acid (DNS) method to determine the reducing sugar concentration. The highest reducing sugar was achieved by the combination of ultrasound pretreatment and hydrothermal process in 185°C for 150 minutes (0,853 mg/mL).

Kata kunci : degradasi, selulosa, sonikasi, hidrotermal, gula pereduksi

DAFTAR ISI

ABSTRAK.....	i
KATA PENGANTAR.....	ii
DAFTAR ISI.....	iii
DAFTAR GAMBAR.....	iv
DAFTAR TABEL.....	v
BAB I PENDAHULUAN	
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Rumusan Masalah.....	3
1.3 Tujuan Penelitian.....	4
1.4 Manfaat Penelitian.....	5
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	
2.1. Selulosa.....	7
2.2. Sonikasi.....	9
2.3. Hidrotermal.....	12
2.4. Air Subkritis.....	13
2.5. Sifat-sifat air pada kondisi subkritis.....	16
2.6. NaCl sebagai cairan ionic.....	18
2.7. Penambahan Katalis Asam Oksalat pada Degradasi Selulosa...	20
BAB III METODA PENELITIAN	
3.1 Bahan Penelitian.....	23
3.2 Peralatan Penelitian.....	24
3.3 Variabel Penelitian.....	26
3.4 Prosedur Penelitian.....	27
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	
4.1 Pengaruh Proses Sonikasi.....	33
4.2 Degradasi Selulosa dengan Proses Hidrotermal.....	36
4.3 Degradasi Selulosa dengan Kombinasi Proses Sonikasi dan Hidrotermal.....	43
4.4 Perbandingan Hasil Analisa DNS pada Degradasi Selulosa dengan Proses Hidrotermal dan Kombinasi Proses Sonikasi dan Hidrotermal.....	48
4.5 Mekanisme reaksi proses degradasi selulosa.....	51

BAB V KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan..... 53

5.2 Saran..... 53

DAFTAR PUSTAKA..... 54

APPENDIKS A

APPENDIKS B

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Struktur selulosa.....	7
Gambar 2.2	Estimasi mekanisme reaksi pada degradasi <i>microcrystalline cellulose</i> saat <i>subcritical</i> dan <i>supercritical water</i>	8
Gambar 2.3	Fenomena pembentukan kavitasi dan <i>collapse</i> gelembung.....	10
Gambar 2.4	Kavitasi gelembung pada atau dekat permukaan padatan pada sistem homogen.....	11
Gambar 2.5	Kavitasi pecahnya gelembung pada atau dekat permukaan padatan pada sistem heterogen.....	12
Gambar 2.6	Hubungan kelarutan benzene dan n-pentana terhadap temperature pada tekanan 25 MPa.....	15
Gambar 2.7	Hubungan konstanta dielektrik, densitas, dan produk ionisasi terhadap temperature pada tekanan tetap 25 MPa.	17
Gambar 2.8	Aktivitas hidrolisis selulosa dengan katalis asam dikarboksilat (asam oksalat) dengan berbagai jenis garam inorganik	19
Gambar 2.9	Mekanisme pelarutan selulosa oleh cairan ionik.....	19
Gambar 2.10	Mekanisme hidrolisis ikatan hidrogen selulosa oleh asam dikarboksilat.....	21
Gambar 2.11	Mekanisme hidrolisis ikatan hidrogen selulosa oleh asam dikarboksilat meniru kerja enzim glukosidase.....	22
Gambar 3.1	Peralatan proses sonikasi	24
Gambar 3.2	Peralatan proses hidrotermal.....	25
Gambar 3.3	Penentuan derajat kristalinitas.....	31
Gambar 4.1	(a) Sebelum sonikasi (b) Setelah sonikasi.....	34
Gambar 4.2	Gambar SEM dari selulosa dengan pembesaran 500x, (a) murni (standar), (b) setelah sonikasi 40°C selama 1 jam, dan (c) setelah sonikasi 60°C selama 1	1

	jam.....	34
Gambar 4.3	Grafik XRD untuk sonikasi selama 1 jam: (a) selulosa murni, (b) setelah sonikasi.....	35
Gambar 4.4	Reaksi glukosa dengan reagen DNS.....	37
Gambar 4.5	Hasil analisa DNS untuk proses hidrotermal pada tekanan 70 bar.....	37
Gambar 4.6	Hasil analisa DNS untuk proses hidrotermal pada tekanan 200 bar.....	39
Gambar 4.7	Estimasi mekanisme reaksi pada degradasi <i>microcrystalline cellulose</i> saat <i>subcritical</i> dan <i>supercritical water</i>	40
Gambar 4.8	Gambar SEM dari selulosa setelah proses hidrotermal pada tekanan 70 bar dengan pembesaran 500x, (a) selulosa murni, setelah hidrotermal pada suhu 125°C selama (b) 2 jam dan (c) 3 jam.....	42
Gambar 4.9	Grafik XRD untuk hidrotermal pada tekanan 70 bar 155°C pada waktu tertentu	43
Gambar 4.10	Hasil analisa DNS untuk kombinasi proses sonikasi dan hidrotermal pada tekanan 70 bar.....	44
Gambar 4.11	Hasil analisa DNS untuk kombinasi proses sonikasi dan hidrotermal pada tekanan 200 bar.....	45
Gambar 4.12	Gambar SEM dari selulosa setelah proses sonikasi dan hidrotermal pada tekanan 200 bar dengan pembesaran 500x, (a) selulosa murni, setelah hidrotermal pada suhu 155°C selama : (b) 2 jam dan (c) 3 jam.....	46
Gambar 4.13	Grafik XRD untuk sonikasi hidrotermal pada tekanan 200 bar 155°C pada waktu tertentu.....	47
Gambar 4.14	Perbandingan hasil analisa DNS pada (a) hidrotermal 70 bar dan sonikasi hidrotermal 70 bar.....	49
Gambar 4.15	Perbandingan hasil analisa DNS pada (a) hidrotermal 70 bar dan sonikasi hidrotermal 70 bar.....	49

Gambar 4.16	Mekanisme reaksi pelarutan selulosa pada NaCl.....	51
Gambar 4.17	Mekanisme reaksi pemotongan ikatan glikosidik pada selulosa.....	52
Gambar A.1	Kurva kalibrasi standart glukosa.....	A-4
Gambar A.2	Cara penentuan derajat kristalinitas.....	A-7
Gambar B.1.1	Grafik XRD untuk selulosa murni.....	B-1
Gambar B.1.2	Grafik XRD untuk sonikasi 40°C.....	B-2
Gambar B.1.3	Grafik XRD untuk hidrotermal 70 bar, 2 jam, 155°C.....	B-3
Gambar B.1.4	Grafik XRD untuk hidrotermal 70 bar, 3 jam, 155°C.....	B-4
Gambar B.1.5	Grafik XRD untuk hidrotermal 200 bar, 2 jam, 155°C.....	B-5
Gambar B.1.6	Grafik XRD untuk hidrotermal 200 bar, 3 jam, 155°C.....	B-6

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Properti air pada berbagai kondisi.....	13
Tabel 3.1	Variabel percobaan.....	27
Tabel A.1	Nilai absorbansi pada berbagai konsentrasi.....	A-4
Tabel A.2	Contoh hasil perhitungan konsentrasi glukosa untuk kombinasi proses sonikasi dan hidrotermal.....	A-5
Tabel A.3	Hasil perhitungan konsentrasi glukosa untuk proses hidrotermal 70 bar.....	A-5
Tabel A.4	Hasil perhitungan konsentrasi glukosa untuk kombinasi proses sonikasi dan hidrotermal 70 bar.....	A-6
Tabel A.5	Hasil perhitungan konsentrasi glukosa untuk proses hidrotermal 70 bar.....	A-6
Tabel A.6	Hasil perhitungan konsentrasi glukosa untuk kombinasi proses sonikasi dan hidrotermal 200 bar.....	A-7
Tabel A.7	Hasil perhitungan analisa XRD untuk proses hidrotermal 70 bar.....	A-8
Tabel A.8	Hasil perhitungan analisa XRD untuk kombinasi proses sonikasi dan hidrotermal 200 bar.....	A-8

DAFTAR NOTASI

Simbol	Keterangan	Satuan
C	Konsentrasi	g/100 ml
P	Tekanan	MPa, bar, kgf/cm ²
T	Temperature	°C
X _c	Kristalinitas selulosa	%
BM	Berat Molekul	g/mol
M	Molaritas	mol/L
V	Volume	L
ρ	Densitas	g/ml

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Indonesia adalah negara beriklim tropis dan bercurah hujan tinggi, menjadikan negara kita tempat yang baik untuk bercocok tanam dan memiliki keanekaragaman hayati yang berlimpah. Sehingga, Indonesia memiliki banyak sumber biomassa dan sumberdaya alam yang bermanfaat. Biomassa dapat dikonversi menjadi energi, bahan kimia, makanan, dan bahan baku lainnya.

Konversi biomassa tersebut mengambil sumber bahan baku yang berasal dari tanaman maupun limbah pertanian, perkebunan, peternakan, dan kehutanan. Berdasarkan studi yang dilakukan sebuah lembaga riset di Jerman, ZREU (Zentrum for Rationale Energienwendung und Umwelt) pada tahun 2000 mengestimasi potensi biomassa di Indonesia sebesar 146,7 ton per tahun. Akan tetapi, pemanfaatannya selama ini masih terbatas untuk pakan ternak atau dibakar. Oleh karena itu, diperlukan pengetahuan untuk pengolahan biomassa menjadi sumber bahan-bahan lain yang bernilai guna tinggi.

Pada umumnya, biomassa yang berasal dari limbah pertanian dan perkebunan (lignocelulose biomass) mengandung 40-50% selulosa, 20-30% hemiselulosa, dan 20-25% lignin. Selulosa merupakan komponen penting penyusun tanaman yang ketersediannya melimpah di alam. Selulosa banyak dimanfaatkan di industri kertas, farmasi, makanan, plastic, dan kosmetik. Di alam, selulosa mempunyai derajat polimerisasi yang tinggi sekitar 6000-15000 yang menjadikan selulosa mempunyai kristalinitas yang tinggi dan tidak larut pada sebagian besar pelarut (*Schacht C, Zetzl C, Brunner G, 2008*).

Metode yang sering digunakan untuk degradasi selulosa yaitu menggunakan enzim/fermentasi, hidrolisis asam, ionik liquid, dan proses hidrotermal (*Zhang, 2008*). Metode yang sering digunakan dalam pemecahan selulosa yaitu hidrolisis dengan berbasis enzimatik dan fermentasi. Namun

metode ini cenderung membutuhkan waktu yang lama dan tingkat sterilisasi peralatan yang tinggi. Sementara metode hidrolisis asam cenderung bersifat korosif dan meninggalkan racun pada produk. Metode lain yang dapat digunakan untuk degradasi selulosa yaitu hidrotermal menggunakan air pada kondisi sub-/super- kritis, dimana air pada kondisi tersebut dapat melarutkan hampir semua senyawa organik bahkan zat dengan fase gas. Keuntungan lain dari penggunaan air pada kondisi ini yaitu murah, tidak beracun, dan ramah lingkungan (*Shaw dkk, 1991*).

Berbagai penelitian tentang hidrolisis selulosa telah dikembangkan. Caesaria dan Belvanita (2011) melakukan degradasi selulosa dengan metode hidrothermal pada tekanan tetap 25 MPa dan perbandingan berat selulosa-air 1:200 dikombinasi dengan pretreatment ultrasonik sesuai dengan variabel suhu dan waktu sonikasi. Hasil dari proses sonikasi dianalisa dengan *X-Ray Diffraction* (XRD), *Scanning Electron Microscopy* (SEM), dan *Particle Size Analyzer* (PSA). Sedangkan hasil dari proses hidrotermal dianalisa dengan *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC). Dari hasil analisa tersebut, sonikasi dapat mengurangi kristalinitas dan ukuran partikel. Sedangkan kombinasi antara proses sonikasi dan hidrotermal dapat membentuk glukosa lebih banyak dibandingkan dengan proses hidrotermal tanpa sonikasi.

Stein dkk (2010) melakukan penelitian dengan menggunakan NaCl 30% berat sebagai cairan ionik dan asam dikarboksilat 0,1 M (asam oksalat dan asam maleat) sebagai katalis asam organik pada depolimerisasi selulosa yang menghasilkan oligomer dan glukosa. Penelitian ini dilakukan pada suhu 125°C dan tekanan 30 bar dengan menggunakan gas penekan CO₂ selama 6 jam. Hasil kombinasi antara NaCl dan asam dikarboksilat akan menghasilkan *soluble oligomer* yang lebih tinggi daripada proses hidrolisis yang hanya menggunakan asam. Hasil dari penelitian tersebut diperoleh produk glukosa sebesar 2,80-3,90 g/L.

Mayangsari (2014) melakukan penelitian tentang proses hidrolisis selulosa menjadi gula pereduksi menggunakan kombinasi antara proses sonikasi sebagai

perlakuan awal dan hidrotermal. Proses hidrotermal menggunakan cairan ionik natrium klorida (NaCl) serta asam karboksilat sebagai katalis. Kombinasi antara proses sonikasi dan hidrotermal dilakukan pada kondisi operasi 70 bar dan 200 bar dengan variasi suhu 125-200°C selama 30-180 menit dengan gas penekan CO₂. Hasil yang didapatkan menunjukkan bahwa kombinasi antara proses sonikasi dan hidrotermal dengan gas penekan CO₂ memberikan yield gula pereduksi yang lebih rendah. Hal tersebut dikarenakan glukosa mengalami degradasi lanjut berupa *5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde (5-HMF)* dan sebagainya, akibat dari terbentuknya asam karbonat yang terbentuk dari reaksi CO₂ dan air yang mengkatalisasi proses degradasi lanjut dari glukosa menjadi *5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde (5-HMF)* dan produk degradasi lanjut lainnya.

Oleh karena itu, perlu dilakukan upaya untuk mendegradasi selulosa dengan metode yang efektif dan efisien untuk menghasilkan gula pereduksi. Salah satu cara yang perlu dilakukan yaitu dengan melakukan degradasi selulosa menggunakan perlakuan awal sonikasi dan metode hidrotermal dengan menggunakan gas penekan N₂. Penggunaan gas penekan N₂ yang bersifat inert dinilai mampu memaksimalkan kerja asam oksalat sebagai katalis asam, sehingga proses hidrolisis selulosa menjadi gula pereduksi lebih maksimal tanpa terbentuknya produk degradasi lanjut dengan energy aktivasi yang lebih rendah. Metode tersebut diharapkan lebih efektif dan efisien untuk mendapatkan oligosakarida, sehingga perlu dilakukan penelitian lebih lanjut untuk membuktikan hal tersebut.

1.2. Perumusan Masalah

Selulosa merupakan komponen biomassa dengan ikatan rantai yang kuat dan sulit larut dalam air sehingga perlu proses pengolahan lebih lanjut untuk pemanfaatan selulosa yang lebih luas. Oleh karena itu, selulosa perlu didegradasi menjadi oligomer dan glukosa agar memiliki nilai guna yang tinggi. Berbagai metode telah dikembangkan untuk proses mendegradasi selulosa, seperti degradasi dengan menggunakan asam, degradasi dengan cairan ionik, degradasi dengan proses fermentasi, dan degradasi dengan proses hidrotermal. Salah satu

alternatif yang dapat digunakan yaitu degradasi selulosa dengan hidrotermal. Namun jika degradasi selulosa hanya menggunakan metode hidrotermal, akan membutuhkan waktu yang lebih lama. Sehingga diperlukan suatu *pretreatment* agar selulosa lebih mudah didegradasi pada saat proses hidrotermal.

Salah satu *pretreatment* yang dapat digunakan yaitu dengan proses perlakuan awal sonikasi. Pada proses sonikasi dapat mengubah daerah kristal menjadi amorf melalui gesekan permukaan selulosa dengan kavitasi gelembung yang dihasilkan dari proses sonikasi. Dengan bantuan proses sonikasi selulosa akan lebih mudah terpotong/terdegradasi menjadi oligomer dan monomer. Sedangkan pada proses hidrotermal dilakukan dengan NaCl sebagai cairan ionik dan asam oksalat sebagai katalis. NaCl diharapkan mampu berinteraksi dengan ikatan hidrogen inter dan intramolekuler pada selulosa sehingga memudahkan katalis asam memotong ikatan glikosidik dari selulosa. Kemudian air subkritis akan memproduksi ion H^+ dan OH^- yang akan membantu proses degradasi rantai selulosa menjadi oligomer dan monomer. Pada proses ini gas penekan yang digunakan berupa N_2 yang bersifat inert sehingga proses hidrolisis selulosa dilakukan oleh asam oksalat. Asam oksalat berperan mengkatalisis pembentukan gula pereduksi dengan lebih maksimal tanpa terbentuknya produk degradasi lanjut dengan meniru cara kerja enzim atau *enzyme mimetic* dengan energy aktivasi yang lebih rendah. Sehingga proses degradasi selulosa menjadi gula pereduksi akan lebih efektif dan efisien.

1.3. Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah :

1. Mempelajari pengaruh suhu, waktu, dan tekanan hidrotermal pada proses degradasi selulosa dalam cairan ionik (NaCl), asam oksalat, dan gas penekan N_2 terhadap gula pereduksi yang dihasilkan

1.4. Manfaat Penelitian

Manfaat dari penelitian ini adalah :

1. Penelitian ini diharapkan menjadi peluang untuk memproduksi senyawa berbasis selulosa yang mempunyai nilai ekonomis tinggi sebagai produk lain yang pemanfaatannya lebih luas.
2. Penelitian ini diharapkan pada penggunaan garam inorganik dan asam dikarboksilat dapat dijadikan alternatif sebagai pengganti bahan yang kurang ramah lingkungan.
3. Penelitian ini juga diharapkan dapat memberikan kontribusi pengembangan metode menggunakan metode hidrotermal dengan perlakuan awal sonikasi untuk degradasi selulosa untuk dapat diterapkan dalam proses produksi berskala besar.

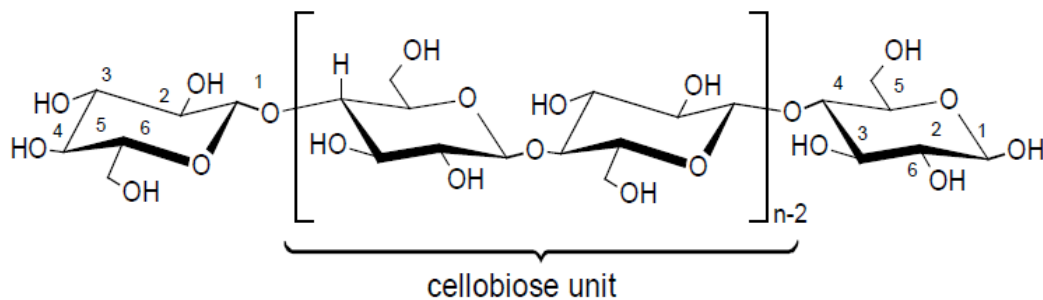
“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB 2

KAJIAN PUSTAKA DAN DASAR TEORI

2.1. Selulosa

Selulosa ($C_6H_{12}O_5$)_n merupakan senyawa homopolimer linier, yang terhubung dengan ikatan β -(1-4) glikosidik antar monomernya. Selulosa terdiri atas unit sellobiosa yang dihubungkan oleh ikatan hidrogen antarmolekul untuk membentuk mikrofibril dengan diameter antara 3-25 nm (Cardenas, 2014). Selulosa memiliki struktur yang kuat akibat adanya ikatan hidrogen pada intra dan iintermolekulnya. Gugus hidroksil pada tiap rantai glukosa membentuk ikatan hidrogen dengan molekul oksigen pada rantai glukosa yang sama atau pada rantai glukosa terdekat, membentuk ikatan yang kuat dengan kekuatan tarik yang tinggi (Yun Yu, 2009).

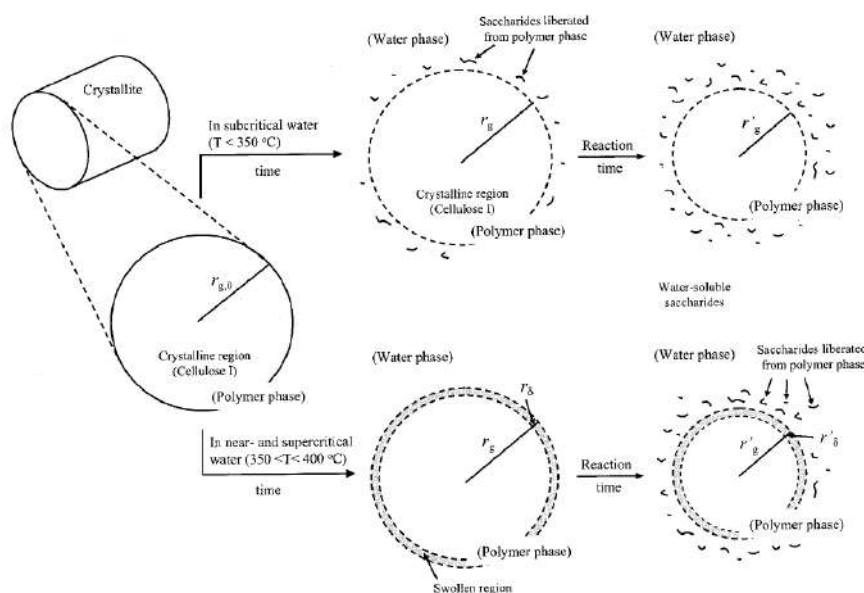


Gambar 2.1. Struktur Selulosa

Untuk pemanfaatan yang lebih luas, selulosa perlu didegradasi menjadi monomer glukosa atau oligomer yang memiliki rantai yang lebih pendek sehingga mudah larut dalam air. Ada beberapa metode degradasi selulosa antara lain : menggunakan hidrolisis enzimatik/fermentasi, hidrolisis asam, cairan ionik dan proses hidrotermal (Zhang, 2008). Metode yang sering digunakan dalam degradasi selulosa yaitu hidrolisis dengan berbasis enzimatik dan fermentasi. Namun metode ini cenderung membutuhkan waktu yang lama dan tingkat sterilisasi peralatan yang tinggi. Sementara metode hidrolisis asam cenderung bersifat korosif dan meninggalkan racun pada produk. Metode lain yang dapat digunakan untuk degradasi selulosa yaitu untuk penggunaan cairan ionic untuk degradasi selulosa cenderung membutuhkan waktu yang lama dibandingkan etode hidrotermal. Keuntungan dari penggunaan metode hidrotermal yaitu cepat, murah, tidak beracun, tidak mudah terbakar, dan ramah lingkungan (Shaw dkk, 1991).

Degradasi selulosa dengan metode hidrotermal menggunakan air pada kondisi sub-/superkritis. Air pada kondisi tersebut dapat melarutkan hampir semua senyawa organik bahkan zat dengan fase gas. Pada proses degradasi selulosa, produk utama yang dihasilkan antara lain oligomer cair berupa cellohexaose, cellopentosan, cellotetraose, cellotriose, dan cellobiosa, monomer glukosa dan fruktosa serta produk degradasi lanjut glukosa. Bila degradasi ini dilanjutkan, maka akan terbentuk gas hidrogen maupun metana sebagai produk akhir degradasi selulosa (Sasaki dkk, 1998).

Pada kondisi subkritis degradasi selulosa cenderung menghasilkan oligomer cair berupa cellohexaose, cellopentosan, cellotetraose, cellotriose, dan cellobiosa. Sementara pada kondisi superkritis degradasi selulosa cenderung menghasilkan monomer glukosa dan fruktosa serta produk degradasi lanjut glukosa. Mekanisme reaksi degradasi selulosa pada subkritis dan superkritis menurut Sasaki dkk, ditunjukkan seperti Gambar 2.2.



Gambar 2.2. Estimasi mekanisme reaksi pada degradasi *microcrystalline cellulose* saat *subcritical* dan *supercritical* water (Sasaki dkk, 2004)

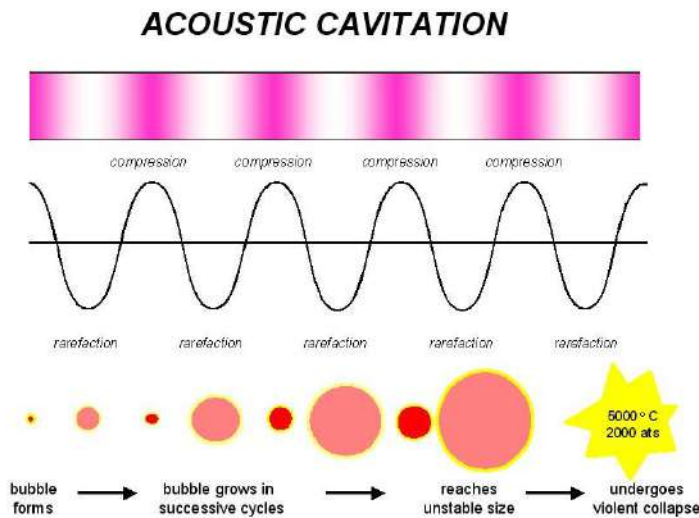
Pada kondisi subkritis ($T < 350^{\circ}\text{C}$), bagian kristalin yang berada di daerah permukaan selulosa terhidrolisis tanpa mengalami *swelling* atau pelarutan. Sehingga laju konversinya menjadi lambat dan tidak ada selulosa II yang terbentuk. Sementara ketika air berada pada kondisi pada near- dan superkritis ($350 < T < 400^{\circ}\text{C}$), laju konversi menjadi cepat. Hal tersebut dikarenakan pada bagian kristalin di permukaan selulosa mengalami *swelling* sehingga terbentuk bagian amorf sehingga terjadi pelarutan. Rantai selulosa tersebut kemudian dipotong menjadi rantai yang lebih pendek sehingga dapat bergerak bebas dan

tersuspensi dalam cairan. Molekul-molekul ini masih bersifat *polymer phase* dan juga bersifat reaktif sehingga dapat dengan mudah dihidrolisa menjadi selulosa yang mempunyai DP rendah. Kemudian molekul-molekul tersebut diubah menjadi *water phase* berupa oligomer cair yang sifatnya tersuspensi dalam air melalui pemutusan jaringan ikatan hidrogen. Bagian *water phase* selanjutnya akan dihidrolisa lagi menjadi *water-soluble saccharides* atau dikristalisasi menjadi *water-insoluble cellulose* setelah reaksi. Sementara, bagian amorf pada *polymer phase* dihidrolisa menjadi *water-soluble saccharides* atau mengalami *swelling* dan pelarutan sehingga berubah menjadi *water phase* (Sasaki dkk, 2004).

2.2 Sonikasi

Gelombang ultrasonik adalah suara atau getaran dengan frekuensi yang sangat tinggi, sehingga tidak bisa didengar oleh telinga manusia > 20 kHz. Batas pendengaran normal manusia antara 16-18 kHz dan ultrasonik memiliki batas frekuensi antara 20 kHz - 100 MHz. Hanya beberapa hewan, seperti lumba-lumba menggunakannya untuk komunikasi, sedangkan kelelawar menggunakan gelombang ultrasonik untuk navigasi. Gelombang ultrasonik didefinisikan sebagai frekuensi diluar respon pendengaran manusia. Gelombang ultrasonik dapat merambat dalam medium padat, cair dan gas. Frekuensi yang diasosiasikan dengan gelombang ultrasonik pada aplikasi elektronik dihasilkan oleh getaran elastis dari sebuah kristal kuarsa yang diinduksikan oleh resonans dengan suatu medan listrik bolak-balik yang dipakaikan (efek piezoelektrik) (Gogate, 2006).

Proses sonikasi berarti memberi perlakuan ultrasonik pada suatu bahan atau media dengan kondisi tertentu dengan cara mengubah sinyal listrik menjadi getaran fisik menggunakan alat yang bernama sonikator, sehingga bahan atau media tersebut lebih reaktif akibat perlakuan ultrasonik tersebut. Bagian utama dari perangkat sonikasi adalah generator listrik ultrasonik. Perangkat ini membuat sinyal (biasanya sekitar 20 kHz) yang berkekuatan ke transduser. Transduser ini mengubah sinyal listrik dengan menggunakan kristal piezoelektrik, atau kristal yang merespon langsung ke listrik dengan menciptakan getaran mekanis dan kemudian dikeluarkan melewati *probe*. *Probe* sonikasi mengirimkan getaran ke bahan atau media yang disonikasi ke dalam bahan atau media tersebut.



Gambar 2.3 Fenomena pembentukan kavitasi dan *collapse* gelembung (Suslick, 1994)

Gelombang ultrasonic yang ditransmisikan melalui probe secara cepat dan terus menerus dapat menimbulkan efek kavitasi. Kavitasi akustik didefinisikan sebagai siklus pembentukan, pertumbuhan, dan keruntuhan implusif gelembung dalam cairan (Suslick, 1994). Daya ultrasonik yang diberikan dalam media cair menyebabkan molekul-molekul yang terkandung di dalam larutan beresilasi terhadap posisi rata-ratanya. Ketika energi yang diberikan oleh gelombang ultrasonik ini cukup besar, regangan gelombang bisa memecah ikatan antar molekul larutan, dan molekul larutan yang terpecah ikatannya ini akan memerangkap gas-gas yang terlarut di dalam larutan ketika timbul rapatan kembali. Akhirnya timbul bola-bola berongga atau gelembung-gelembung yang berisi gas yang terperangkap sebagai agen nukleasi.

Gelembung-gelembung tersebut dapat membesar dan mengecil mengikuti regangan dan rapatan gelombang ultrasonik yang diberikan. Ketika gelembung mengecil, tekanan dan suhu di dalam gelembung sangat besar lalu mengecil mengikuti ukuran gelembung sesuai regangan dan rapatan gelombang ultrasonik yang diberikan. Akhirnya ukuran gelembung tersebut tidak stabil sampai akhirnya pecah dan menghasilkan ion H^\bullet dan OH^\bullet .

Kavitasi gelembung memiliki berbagai efek dalam media cair tergantung pada jenis sistem di mana ia dihasilkan. Sistem ini secara garis besar dapat dibagi ke dalam cairan homogen, heterogen padat / cair dan heterogen cair / cair.

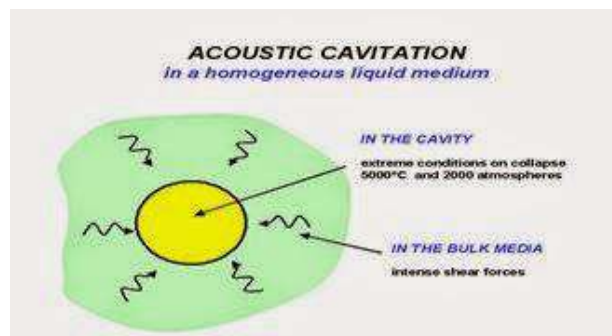
2.1.1 Sistem Homogen

Sistem homogen adalah sistem yang terdiri dari campuran 2 bahan atau lebih dalam fase yang sama. Misalnya, sejumlah kecil garam (NaCl) dimasukkan kedalam air, garam perlahan akan menghilang. Garam yang telah dimasukkan larut dalam air membentuk suatu zat yang berbeda dengan sifat murninya.

Karakteristik sistem homogen antara lain:

- a. Bidang batas antar komponen penyusun tidak ada.
- b. Komposisi komponen penyusun di setiap bagian campuran sama.
- c. Komponen padat dan komponen cair tidak memisah.

Pada reaksi homogen fase cair, seluruh liquid berada di sekitar gelembung di mana gelembung menghasilkan gaya geser yang dapat menghasilkan efek mekanik dan dalam gelembung itu sendiri di mana berbagai jenis pembentukannya akan mengalami kondisi ekstrim dari suhu dan tekanan pada pecahnya gelembung menyebabkan efek kimia seperti pada Gambar 2.7



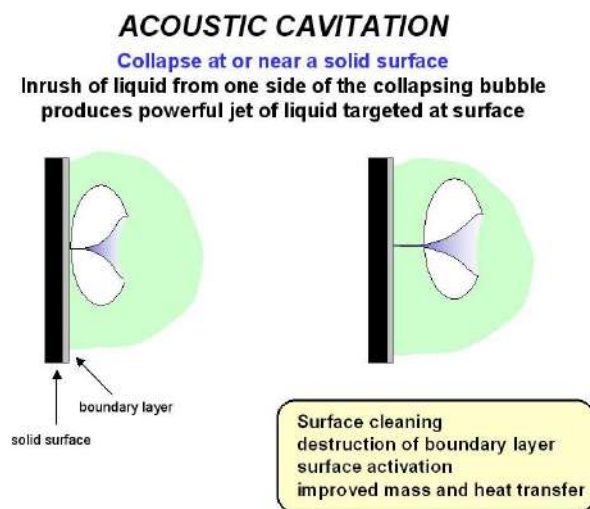
Gambar 2.4 Kavitasi gelembung pada atau dekat permukaan padatan pada sistem homogen

2.1.2 Sistem Heterogen

Sistem heterogen adalah sistem yang terdiri dari dua bahan atau lebih yang memiliki fasa yang berbeda, misalnya pasir yang dimasukkan kedalam air. Sistem ini merupakan suatu campuran dengan fasa yang berbeda yaitu pasir dalam fasa padat dan air dalam fasa cair. Karakteristik sistem heterogen antara lain:

- a. Ada bidang batas antar komponen penyusunnya.
- b. Komposisi komponen penyusun di setiap bagian ampurannya tidak sama.
- c. Komponen padat akan memisah jika didiamkan.

Tidak seperti kavitasi yang memecahkan gelembung dalam *bulk* cairan, pecahnya gelembung kavitasi pada atau dekat dengan permukaan padatan pada sistem heterogen solid-liquid adalah tidak simetris karena permukaan memberikan resistensi terhadap aliran cairan dari sisi itu. Hasilnya adalah arus masuk cairan terutama dari sisi gelembung dari permukaan menghasilkan tumbukan cairan yang kuat (Gambar 2.5.). Efeknya adalah setara dengan pengaliran tekanan tinggi menjadikan ultrasonik digunakan untuk membersihkan. Efek ini juga dapat mengaktifkan katalis padat dan meningkatkan massa dan transfer panas ke permukaan oleh gangguan dari lapisan batas antar muka.



Gambar 2.5 Kavitasi pecahnya gelembung pada atau dekat permukaan padatan pada sistem heterogen.

Efek kimia dan mekanik pada proses sonikasi dapat mempercepat ekstraksi komponen organik dari biomassa atau tumbuh-tumbuhan, karena proses sonikasi dapat merusak dinding sel tumbuhan tersebut dan memperbesar perpindahan massa pada sel tumbuhan tersebut. Penggunaan metode sonikasi sebagai proses pretreatment pada hidrolisis selulosa berfungsi untuk memperbesar daya penetrasi atau difusi cairan ionik ke dalam jaringan selulosa dan memperbesar proses transfer massa ke dalam molekul selulosa (Wu Lan et al, 2011).

2.3 Hidrotermal

Reaksi hidrotermal yaitu reaksi hidrolisis yang terjadi dalam air pada suhu tinggi (*Hot Compressed Water*) diikuti dengan reaksi termal (Sasaki, dkk, 1998). *Hot Compressed Water* (HCW) merupakan air yang berada pada daerah *subcritical* (di antara titik didih dan titik kritis) dan *supercritical* (di atas titik kritis). Air pada kondisi ini

mempunyai sifat fisik yang jauh berbeda dengan air pada kondisi lingkungan. Pada daerah di atas suhu leleh, kepolaran air berkurang karena *range* ikatan hidrogen pada air turun. Menurunnya kepolaran air menyebabkan kelarutan bahan organik dan gas-gas terhadap air pada kondisi ini meningkat. Perubahan sifat air pada kondisi tersebut juga dapat digunakan sebagai indikator adanya perubahan dari karakteristik reaksi yang terjadi dalam air. Perubahan karakteristik dapat dilihat dari mekanisme reaksi ionik yang berubah menjadi reaksi radikal bebas dengan air sebagai penggerakannya (Arai, 2002).

2.4 Air Subkritis

Saat kondisi mendekati titik kritis, air dapat berperan sebagai pelarut (*solvent*) yang sangat sering digunakan untuk senyawa – senyawa ionik maupun polar, seperti garam – garam anorganik, alkohol, asam karboksilat dll., karena air subkritis merupakan media yang tepat untuk reaksi cepat, homogen, dan efisien. Sehingga, banyak dikembangkan berbagai penelitian menggunakan air subkritis sebagai media pelarut dan reaksi untuk konversi biomassa.

Tabel 2.1. Properti air pada berbagai kondisi

Parameter	Air normal	Air Subkritis	Air Superkritis
Suhu ($^{\circ}\text{C}$)	25	250-350	400
Tekanan (MPa)	0,1	5-25	25-50
Densitas, ρ (g cm^{-3})	1	0,80-0,6	0,17-0,58
Konstanta dielektrik, ϵ (F m^{-1})	78,5	27,1-14,07	5,9-10,5
Produk ionic, pK_w	14,0	11,2-12	19,4-11,9
Kapasitas panas C_p ($\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$)	4,22	4,86-10,1	13,0-6,8
Viskositas dinamik, η (mPa s)	0,89	0,11-0,064	0,03-0,7
Konduktifitas panas ($\text{mW m}^{-1} \text{K}^{-1}$)	608	620-160	438-55

(Toor, 2011)

Beberapa hal yang mempengaruhi kelarutan air ini diantaranya adalah adanya ikatan hidrogen. Beberapa senyawa yang terbentuk dari ikatan kovalen yang memiliki ikatan hidrogen dengan air akan larut secara sempurna dalam air dalam segala perbandingan.

Pada saat terdapat ikatan antara atom O dan H, maka atom O yang keelektronegatifannya lebih besar dari atom H akan mempengaruhi atom H. Sehingga akan terbentuk kutub pada ikatan antara atom O dan H yang mengakibatkan terbentuknya

dipol – dipol sehingga menimbulkan terbentuknya jembatan hidrogen diantara molekul – molekul yang bercampur.

Air efektif untuk menghilangkan garam anorganik. Pada reaksi anorganik, air digunakan sebagai pelarut reaktan dan air adalah amphoterik (asam dan basa) dan nucleophilic. Pada suhu dan tekanan standar, steam murni berkesetimbangan dengan air fase cairnya. Dalam proses pencampuran atau pelarutan garam-garam anorganik dalam air, prosesnya dipengaruhi oleh kelarutan dari garam – garam anorganik juga harga konstanta dielektrik dari air. Konstanta dielektrik meningkat seiring dengan peningkatan temperatur.

Air pada keadaan superkritis juga dapat digunakan sebagai pengganti pelarut organik, sekalipun pada suhu dan tekanan normal tidak banyak senyawa organik yang dapat dilarutkan oleh air. Air mempunyai titik kritis 647,3 K dan 22,064 MPa atau 218,3 atm (*Smith dkk, 2001*).

Air Subkritis atau dikenal sebagai *Hot Compressed Water* (Air Panas dan Bertekanan) juga dikenal sebagai air superjenuh adalah air yang berada pada fasa cair di bawah tekanan, dan suhu antara titik didih dan suhu kritis (374°C) (*Kruse dkk, 2007*). Dibawah titik kritis, produksi ion dari poses disosiasi diri sebagaimana telah dijelaskan sebelumnya mengalami peningkatan seiring peningkatan temperatur.

Berikut adalah persamaan kesetimbangan dari reaksi disosiasi air,



Peningkatan temperatur hingga mendekati titik kritis dapat meningkatkan produksi ion hidronium (H_3O^+) dan ion hidroksida (OH^-) hingga 100 kali lipat sehingga bermacam – macam reaksi dengan air semakin mungkin terjadi, dan hal ini mengikuti hukum Arrhenius mengenai konstanta kecepatan reaksi.

Tingginya produk ionisasi menunjukkan bahwa pada keadaan tersebut terdapat menghadirkan ion asam kuat dan basa kuat secara bersamaan (*Arai, 2002*). Keadaan ini menjadikan kegunaan air semakin luas, sehingga air dapat berperan sebagai katalisator, degradator, oksidator dll. Kelarutan molekul organik sering kali menunjukkan kenaikan yang dramatis pada air sebagai akibat kenaikan suhu, disebabkan oleh perubahan polaritas dan kelarutan bahan meningkat dengan suhu. Bahan yang biasanya “tidak larut” dapat sangat larut pada air subkritis (*Kruse dkk, 2007*). Komponen organik dapat teroksidasi

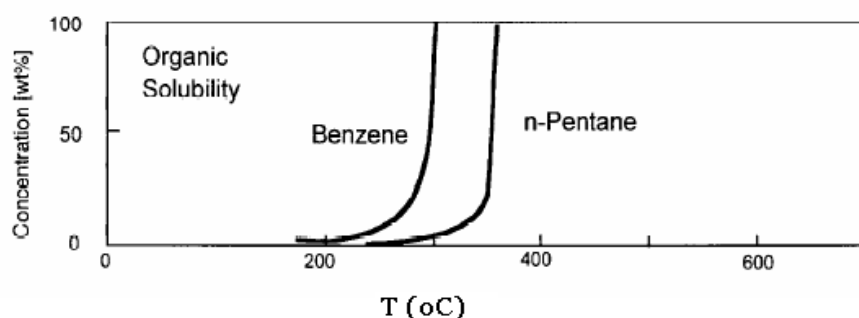
dengan sangat cepat tanpa menghasilkan bahan racun, dan kadang-kadang menghasilkan pembakaran.

Pada kondisi subkritis, kepolaran air berkurang dan kelakuan air lebih menyerupai senyawa – senyawa organik seperti metanol atau etanol. Kelarutan bahan organik dan gas-gas terhadap air pada kondisi ini juga meningkat beberapa tingkat. Keadaan ini dapat dilihat berdasarkan gambar dibawah ini. Perubahan daripada properti air ini juga dapat digunakan sebagai indikasi adanya perubahan dari karakteristik, dimana mekanisme reaksi secara ionik berubah menjadi reaksi radikal bebas yang dipromotori oleh air (Arai, 2002). reaksi yang terjadi dalam air.

2.5 Sifat-Sifat Air pada Kondisi Subkritis

2.5.1 Kelarutan

Air pada kondisi standar, adalah tidak dapat melarutkan senyawa hidrokarbon dan gas. Sebaliknya, pada kondisi ini air merupakan pelarut yang sangat baik untuk garam-garam karena konstanta dielektriknya yang tinggi. Pada temperatur dan tekanan mendekati titik kritis, konstanta dielektrik air mengalami penurunan drastis hingga mencapai harga ± 10 , pada kondisi ini sifat air berubah menyerupai metilen chloride yang merupakan pelarut non polar. Konstanta dielektrik air akan terus mengalami penurunan seiring dengan peningkatan temperatur, begitu juga dengan densitasnya seperti pada gambar 2.7 (a) dan (c). Pada densitas yang rendah, air superkritis adalah pelarut yang buruk bagi senyawa-senyawa polar, akan tetapi menjadi pelarut yang baik untuk senyawa nonpolar dan gas. Berikut ini adalah contoh profil kelarutan hidrokarbon pada air pada temperatur dan tekanan tinggi.



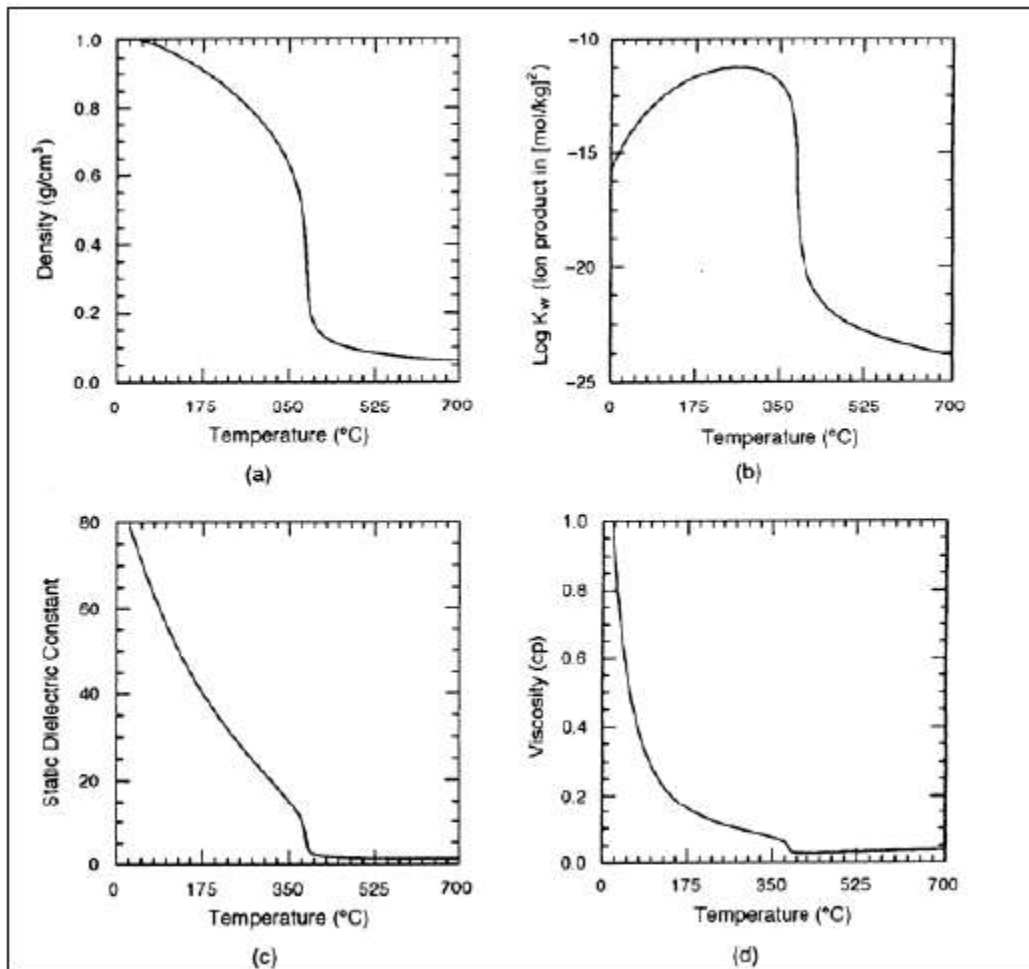
Gambar 2.6. Hubungan kelarutan benzene dan n-pentane terhadap temperatur pada tekanan 25 MPa (Kruse dkk, 2007)

Ketergantungan yang kuat terhadap temperatur dan tekanan menjadikan properti HCW dengan mudah dapat dikontrol, yaitu dengan mengatur dua parameter operasi

tersebut. Kemampuan melarutkan dari HCW juga dapat dimodifikasi dengan mengatur temperatur dan tekanan operasi. HCW pada daerah superkritis dapat melarutkan gas dengan sempurna, maka HCW dapat dimanfaatkan sebagai solvent dalam reaksi homogen dengan gas. Salah satu contoh reaksinya adalah reaksi oksidasi, HCW dapat melarutkan oksigen dengan sempurna, sehingga reaksi oksidasi dapat berjalan dengan efektif.

2.5.2. Konstanta dielektrik

Konstanta dielektrik merupakan sifat yang akan mempengaruhi efek polaritas dan sifat medium sebagai katalis asam atau basa. Konstanta dielektrik statis pada suhu 25⁰C atau pada air normal bernilai 78,5 menurun drastis pada nilai 6 saat mencapai titik kritis seperti pada gambar 2.7 (c). Properti dari suatu pelarut juga berpengaruh terhadap rate reaksi dari suatu reaksi kimia. Selama reaksi, akan terjadi transisi polaritas menjadi lebih tinggi ataupun lebih rendah dari keadaan awal. Konstanta dielektrik yang tinggi dapat menurunkan energi aktivasi akibat adanya transisi polaritas yang lebih tinggi dari keadaan awal. Modifikasi konstanta dielektrik dengan cara mengatur tekanan dan temperatur dapat digunakan untuk mengarahkan suatu reaksi kimia. Pada daerah diatas titik kritis, HCW adalah pelarut yang bersifat kompressibel dengan kecenderungan yang tinggi untuk membentuk cluster. Oleh karena itu transisi antar polaritas menjadi semakin tinggi (*Kruse dkk, 2007*).



Gambar 2.7. Hubungan densitas (a), pH (b), konstanta dielektrik (c), dan viskositas (d) terhadap temperatur pada tekanan tetap 25 MPa (Akiya & Savage, 2002)

2.5.3. Disosiasi air

Produk disosiasi air meningkat secara perlahan pada temperatur 200 sampai 300°C hingga mencapai 10^{-11} . di atas titik kritis, produk disosiasi mengalami penurunan yang sangat drastis dengan peningkatan temperatur, akan tetapi sedikit meningkat dengan kenaikan tekanan. Produk ion pada daerah sub-kritis air dan superkritis air dapat mencapai beberapa kali lipat dibandingkan dengan kondisi kamar. Pada range temperatur ini air dapat berperan sebagai prekursor katalis yang berbasis asam maupun basa karena produksi H_3O^+ dan OH^- yang tinggi. Salah satu tipe reaksi yang dapat dikatalisis adalah reaksi ionik yang melibatkan protonasi dan deprotonasi.

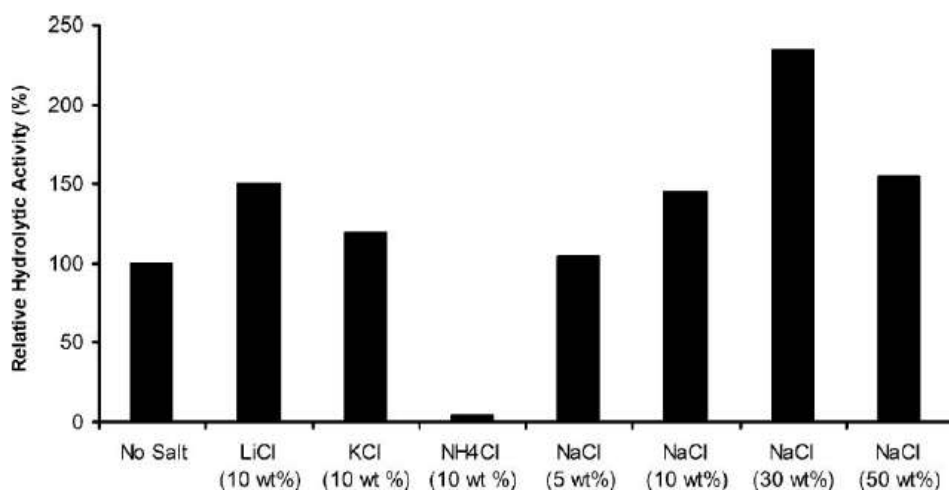
Pada temperatur dan tekanan ruangan reaksi disosiasi air diatas berada pada kesetimbangan, sehingga air bersifat netral. Akan tetapi pada tekanan tinggi, mendekati

tekanan kritis, seiring dengan peningkatan temperatur kesetimbangan produksi H_3O^+ dan OH^- sebagai pembawa sifat asam dan basa akan terus naik hingga mencapai titik kritis. Pada temperatur mendekati titik kritis, produksi ion dari disosiasi diri air menjadi sangat tinggi sehingga terdapat presensi asam dan basa yang sangat kuat. Air pada kondisi tersebut tidak lagi bersifat netral dan sangat korosif.

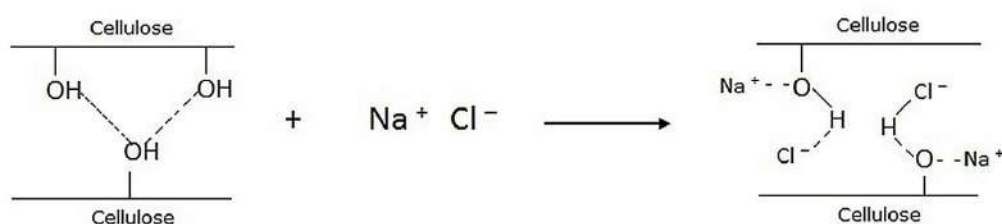
2.6 NaCl sebagai cairan ionik

Cairan ionik (ILs) merupakan kelompok garam organik dengan struktur yang seragam yang mencair di bawah 100°C atau mendekati suhu ruang. ILs terdiri dari kation organik dan anion inorganik. ILs memiliki berbagai keunggulan dibandingkan dengan cairan molekul, seperti volatilitas yang sangat rendah, stabilitas termal tinggi, mempunyai ratereaksi yang cepatehingga memungkinkan produk yang terbentuk semakin banyak, dan tidak mudah terbakar (*Feng and Chsen, 2008*). Keragaman komponen kation organik dan anion organik atau inorganik pada ILs dapat bertindak sebagai pelarut polar yang ramah lingkungan untuk selulosa (*Ohno dan Fukaya, 2008*).

Jenis kation yang digunakan pada cairan ionik umumnya imidazolium, pyridium, pyrazolium, pyrrolidinium, ammonium, phosphonium, dan cholinium. Sedangkan jenis anion pada cairan ionik seperti alkilsulfat, tosylat, alkilsulfonat, nitrat, triflate, dan lain sebagainya (*Oliver-Bourdigou, 2010*). Penggunaan jenis kation dan anion diatas merupakan jenis bahan yang susah dicari, ada beberapa alternatif bahan lain yang dapat digunakan yaitu jenis garam inorganik, seperti NaCl , LiCl , NH_4Cl , dan KCl . Garam inorganik sangat efektif dalam hidrolisis selulosa karena memiliki kemampuan hidrolisis yang tinggi jika dikombinasikan dengan asam dikarboksilat (asam oksalat) (Gambar 2.8) (*Stein dkk, 2010*).



Gambar 2.8. Aktivitas hidrolisis selulosa dengan katalis asam dikarboksilat (asam oksalat) dengan berbagai jenis garam inorganik (*Stein dkk, 2010*)



Gambar 2.9. Mekanisme pelarutan selulosa oleh cairan ionik (*Feng and Chen, 2008*)

Gambar 2.9 menunjukkan bahwa penggunaan asam oksalat (asam dikarboksilat) sebagai katalis dalam proses hidrolisis selulosa relatif lebih tinggi dengan penambahan NaCl, sehingga proses hidrolisis selulosa akan menghasilkan yield yang lebih tinggi jika menggunakan NaCl sebagai analogi dalam cairan ionik (*Stein dkk, 2010*). NaCl yang dianalogikan sebagai cairan ionik diindikasikan mampu merusak ikatan hidrogen pada selulosa setelah berikatan dengan atom oksigen pada gugus hidroksilnya.

Proses tersebut terjadi melalui proses pelarutan selulosa dengan tahapan atau mekanisme sebagai berikut. Atom hidrogen dan oksigen pada gugus hidroksil selulosa bertindak sebagai donor electron dan penerima electron atau *electron donor-electron acceptor (EDA)* kompleks yang berinteraksi dengan cairan ionik. Selulosa bertindak sebagai penyedia pasangan donor electron melalui peran atom oksigen sebagai donor electron dan atom hidrogen sebagai penerima elektron. Sementara kation pada cairan ionik bertindak sebagai pusat penerima electron dan anion pada cairan ionik sebagai pusat

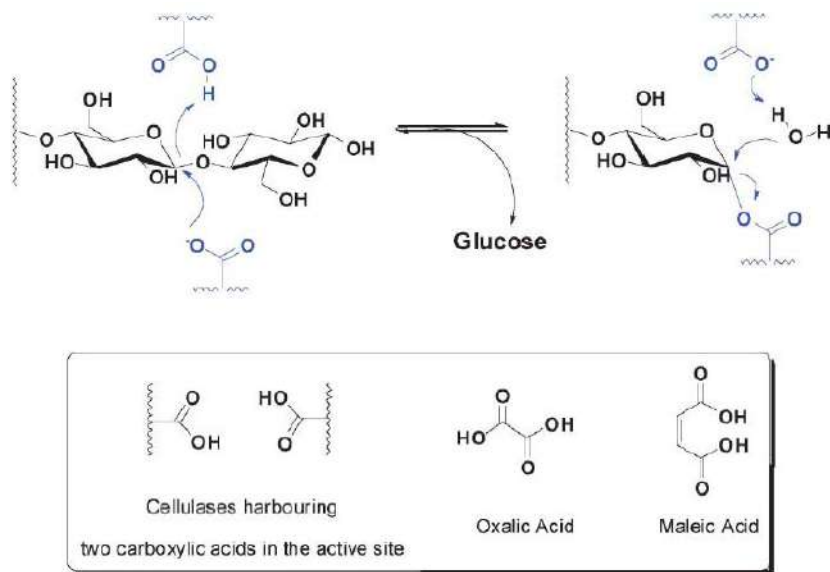
donor elektron. Kation dan anion ini letaknya harus berdekatan agar mudah terjadi interaksi dan memungkinkan kompleks EDA terbentuk. Interaksi antara gugus hidroksil pada selulosa menyebabkan atom hidrogen dan oksigen berikatan dengan kation dan anion cairan ionik, sehingga ikatan hidrogen menjadi lemah (*Feng and Chen, 2008*). Ikatan hidrogen yang melemah akan mempermudah akses katalis asam untuk menghidrolisis selulosa menjadi glukosa.

2.7 Penambahan Katalis Asam Oksalat pada Degradasi Selulosa

Katalis yang biasa digunakan untuk proses degradasi selulosa dapat berupa katalis padat maupun cair. Katalis padat dapat berupa : logam Pt, Ru, *carbon sulfonated acid*, *nickel catalyst* dan *alkali catalyst* (*Minowa dkk., 1988*) sedangkan katalis cair dapat berupa : *sulfuric acid*, *acetic acid*, *maleic acid* dan *oxalic acid*. Katalis padat mudah dipisahkan antara produk dengan katalis asamnya. Namun, penggunaan katalis padat membutuhkan biaya yang mahal. Katalis cair lebih murah dan mudah diaplikasikan, tapi sulit dipisahkan dari produknya.

Katalis cair seperti *low sulfuric acid*, *acetic acid*, *maleic acid* dan *oxalic acid* biasa digunakan untuk proses degradasi selulosa. Asam asetat dan asam sulfat tidak banyak digunakan dikarenakan produk yang dihasilkan dapat mengandung racun atau berbahaya. Asam yang sering digunakan adalah asam oksalat dikarenakan tidak berbau seperti asam asetat dan tidak berbahaya seperti asam sulfat. Asam oksalat adalah jenis asam lemah yang biasa digunakan dalam proses degradasi selulosa. Asam oksalat merupakan jenis dari asam dikarboksilat yang mempunyai keasaman (pKa) yang kecil sehingga dapat digunakan sebagai katalis untuk degradasi selulosa. Asam oksalat sebagai asam poliprotik dapat menyumbangkan proton lebih banyak daripada golongan asam kuat. Proton tersebut dapat berinteraksi dengan gugus –OH pada cincin glukosa untuk mengkatalisasi proses hidrolisis.

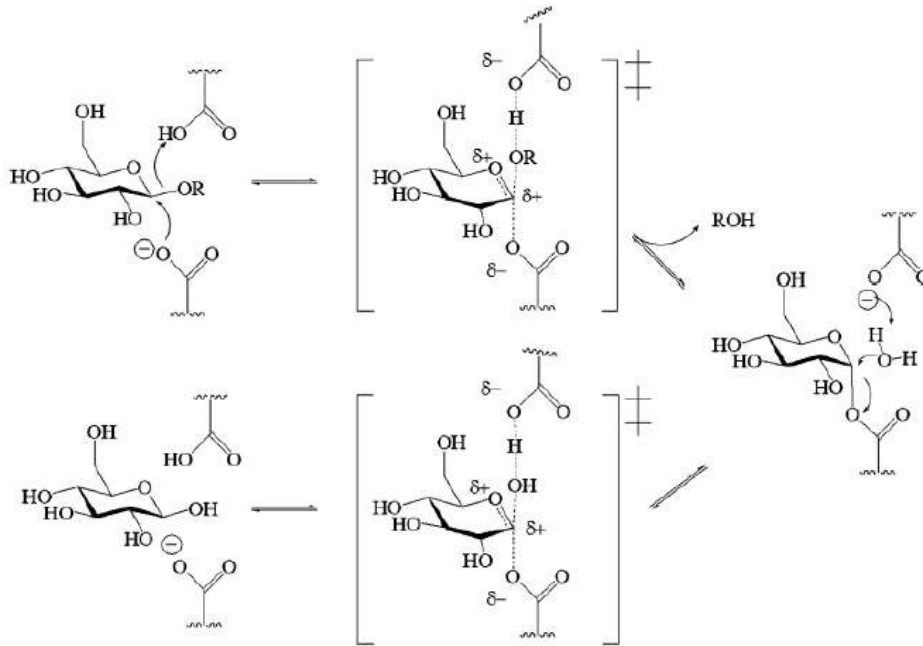
Mekanisme pemutusan jaringan glikosidik pada selulosa oleh asam dikarboksilat dapat diketahui dari pembentukan jembatan dari grup karboksilat yang memiliki bagian aktif berupa residu aspartic atau glutamik asam amino yang menghasilkan proses hidrolisa berlangsung pada ikatan glikosidik (*Stein dkk, 2010*). Skema pemutusan dari jaringan glikosidik dapat dilihat pada Gambar 2.10.



Gambar 2.10. Mekanisme hidrolisis ikatan hidrogen selulosa oleh asam dikarboksilat
(Stein dkk, 2010)

Ikatan glikosidik pada tiap molekul glukosa bertindak sebagai jembatan atau penghubung dari tiap molekul glukosa. Ikatan tersebut memiliki bagian aktif berupa kesamaan unsur dari grup asam karboksilat dengan rantai selulosa. Kesamaan unsur tersebut dapat berperan sebagai sisi aktif yang mudah dirusak seperti peran *enzim mimetic*. Sisi aktif -O- kemudian diserang oleh asam dikarboksilat yang sebelumnya terdisosiasi di dalam air menjadi dua molekul asam karboksilat. Setelah menyerang ikatan glikosidik pada selulosa, lalu ion karbonium pada tiap molekul glukosa distabilkan dengan asam dikarboksilat.

Cara kerja asam oksalat dalam memotong ikatan glikosidik pada rantai molekul selulosa menjadi glukosa meniru kerja enzim (*enzyme mimetic*) dari enzim glukosidase. Enzim glukosidase adalah enzim yang berperan dalam pemotongan ikatan glikosidik melalui reaksi hidrolisis. Seperti pada gambar 2.11 asam karboksilat terdisosiasi menjadi dua molekul asam karboksilat. Satu molekul asam bertindak merusak ikatan glikosidik pada rantai selulosa atau selobiosa. Proses tersebut melepaskan gugus OR dari rantai selobiosa. Lalu atom C pada rantai selobiosa tersebut distabilkan oleh satu molekul asam karboksilat lainnya dengan cara menyumbangkan electron sehingga bermuatan positif. Sementara gugus OR distabilkan oleh atom H.



Gambar 2.11. Mekanisme hidrolisis ikatan hidrogen selulosa oleh asam dikarboksilat
meniru kerja enzim glukosidase (*Stein dkk, 2010*)

Setelah rantai selobiosa yang sudah melepaskan gugus ROH, rantai tersebut akan berikatan lagi dengan atom O dari asam karboksilat lainnya. Jika jumlah air berlebih, ikatan tersebut akan dirusak lagi oleh molekul air. Pada proses tersebut terjadi reaksi substitusi gugus ROH dengan gugus OH menjadi glukosa. Sebelum terbentuk glukosa, atom C pada rantai selobiosa tersebut distabilkan oleh satu molekul asam karboksilat dan , gugus OR distabilkan oleh atom H mekanisme tersebut sama seperti saat pelepas gugus ROH.

BAB 3

METODA PENELITIAN

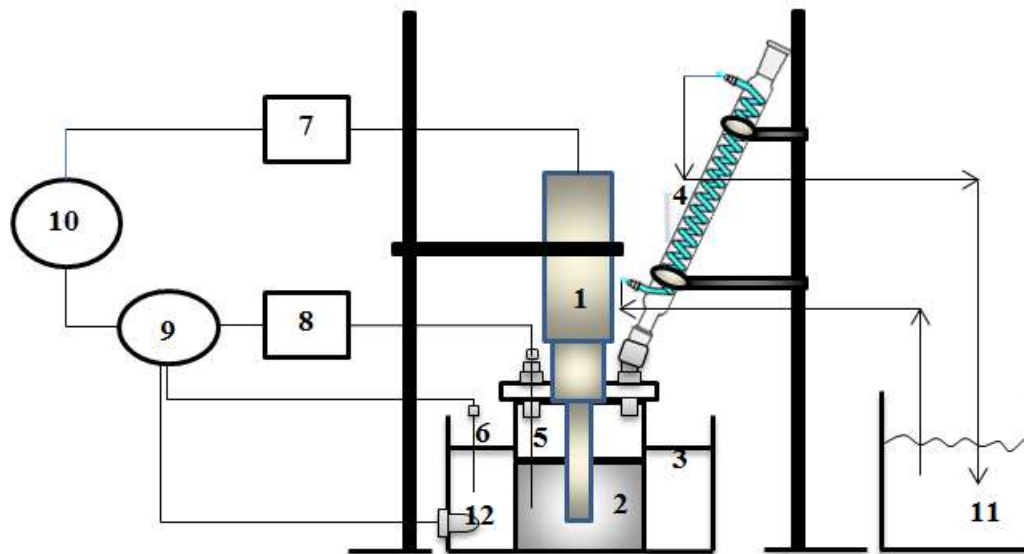
Penelitian ini diawali dengan membuat larutan asam oksalat 0,1 M. Kemudian memasukkan NaCl dengan konsentrasi 20% w/w ke dalam larutan asam oksalat. Menambahkan selulosa ke dalam larutan asam oksalat dan NaCl dengan konsentrasi 20 g/L. Selanjutnya melakukan sonikasi sesuai pada suhu 40°C. Setelah sonikasi dilanjutkan dengan proses hidrotermal dengan mengambil larutan sebanyak 3 ml yang dimasukkan ke dalam reaktor hidrotermal dengan sistem *batch*. Gas N₂ dialirkan untuk menaikkan tekanan hingga 70 bar dalam reaktor. Reaktor kemudian dimasukkan dalam *heater* dan dipanaskan sesuai dengan suhu dan waktu hidrotermal yang telah ditentukan. Sampel yang didapat dipisahkan antara padatan dan liquidnya yang kemudian dianalisa. Untuk padatan dianalisa dengan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) dan *X-Ray Diffraction* (XRD), sedangkan untuk liquid dianalisa dengan metode DNS.

3. 1 Bahan Penelitian

- a) Avicell Microcrystalline Cellulose PH 102 : DP 100-300 (Asehi Kasei Chemical Corp.)
- b) Aquadest
- c) NaCl sebagai analogi cairan ionik
- d) Asam oksalat sebagai katalis
- e) *Pressurizer Gas* : Gas N₂ (PT. Trigases)
- f) 3,5-Dinitrosalicylic acid (DNS) (Sigma Aldrich)
- g) NaOH (Merck)
- h) Potassium sodium tartrate (Merck)

3.2. Peralatan Penelitian

3.2.1. Proses Sonikasi



Gambar 3.1 Peralatan proses sonikasi

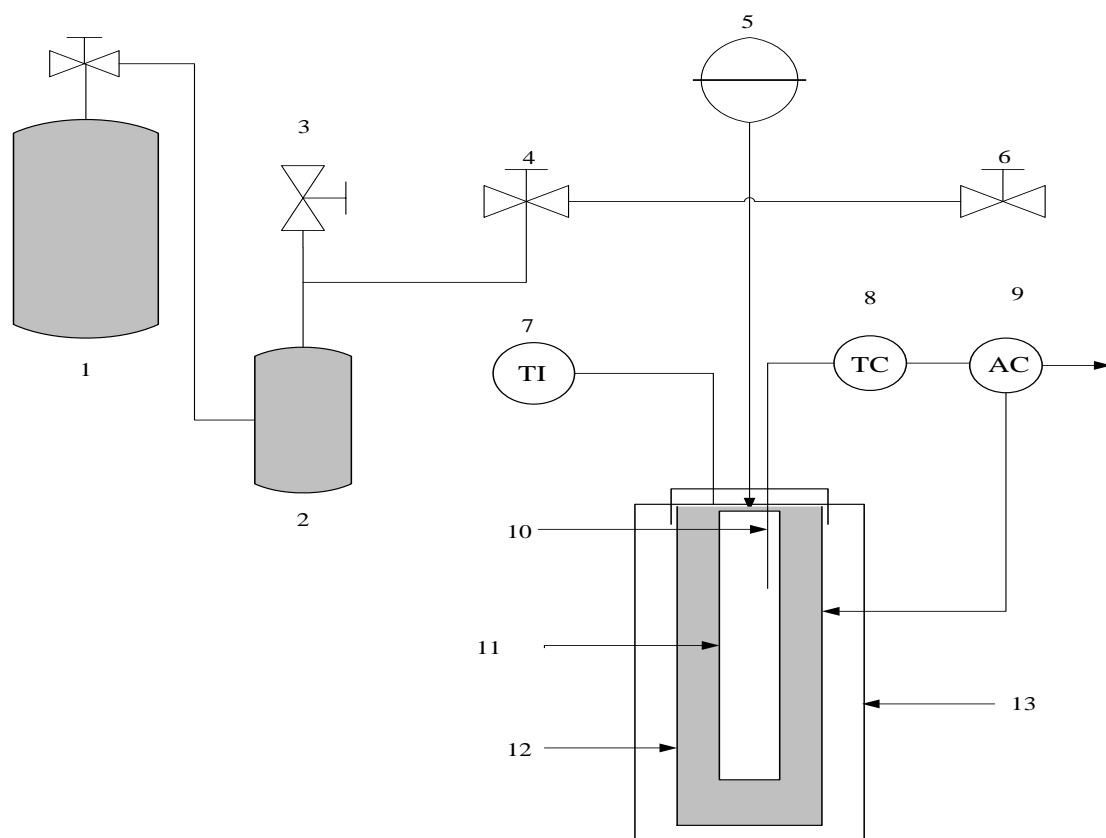
Keterangan:

- | | |
|-----------------------|-------------------------|
| 1. Probe ultrasonic | 7. Generator ultrasonic |
| 2. Reaktor ultrasonik | 8. Datataker |
| 3. <i>Waterbath</i> | 9. Controller |
| 4. Kondensor | 10. Sumber listrik |
| 5. Thermocouple | 11. Bak air |
| 6. Thermocouple | 12. Heater |

Spesifikasi :

Alat ultrasonik: high-intensity ultrasonic processor VCX 500 Sonics and Materials Inc, USA (500 W, 20 kHz, 50 % Amplitude) dilengkapi dengan Titanium Alloy probe transducer. Konverter dibuat dari piezoelectric lead zirconate titanate crystals.

3.2.2. Proses Hidrotermal



Gambar 3.2. Peralatan metode hidrotermal

Keterangan :

- | | |
|--------------------------|---------------------------|
| 1. N_2 gas storage | 8. Temperature controller |
| 2. Gas booster | 9. Sumber arus AC |
| 3. Safety valve | 10. Thermocouple |
| 4. Valve menuju reaktor | 11. Reaktor |
| 5. Pressure gauge | 12. Band heater |
| 6. Safety valve | 13. Isolator |
| 7. Temperature indicator | |

Reaktor yang digunakan pada penelitian ini adalah reaktor *batch* yang terbuat dari tubing *stainless steel* yang diperoleh dari Swagelok. Dimensi dari reaktor antara lain, diameter luar 6 mm, diameter dalam 4 mm panjang 34,5 cm dengan volume 4,272 ml. Didalam reaktor dipasang termokopel tipe K dengan ukuran 1/16 in sebagai sensor suhu agar

sesuai dengan set variabel yang diinginkan. Sebagai indikator tekanan digunakan *pressure gauge* dengan pembacaan tekanan maksimum $350 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$ yang diperoleh dari Nagano. Gas N_2 sebagai *pressurizer* gas disuplai dari tangki gas yang diperoleh dari CV.Trigases.

3.3. Variabel Penelitian

Variabel penelitian yang digunakan pada penelitian ini adalah:

- a. Proses sonikasi
 1. Konsentrasi selulosa = 20 g/L (w/v selulosa dalam larutan NaCl-asam oksalat)
 2. Konsentrasi asam oksalat = $0,1 \text{ M}$
 3. Konsentrasi NaCl = 20% (w/w)
 4. Waktu sonikasi = 1 jam
 5. Suhu sonikasi = 40°C
- b. Proses hidrotermal
 1. Konsentrasi selulosa = 20 g/L (w/v selulosa dalam larutan NaCl-asam oksalat)
 2. Konsentrasi asam oksalat = $0,1 \text{ M}$
 3. Konsentrasi NaCl = 20% (w/w)
 4. Gas penekan = N_2
 5. Suhu hidrotermal = $125, 140, 155, 170, 185, \text{ dan } 200 (^\circ\text{C})$
 6. Tekanan dan waktu hidrotermal

Tabel 3.1 Variabel percobaan

P = 70 bar		P = 200 bar	
Waktu (menit)		Waktu (menit)	
Hidrotermal	Sonikasi + Hidrotermal	Hidrotermal	Sonikasi + Hidrotermal
60	30	30	30
120	60	60	60
180	90	90	90
240	120	120	120
300	150	150	150
	180	180	180

3.4. Prosedur Penelitian

A. Persiapan Reaktan

1. Membuat larutan asam oksalat 0,1 M dengan mencampurkan 1,26 gram asam oksalat kemudian tambahkan hingga 100 ml aquadest.
2. Menbuat larutan NaCl 20% berat dengan menambahkan 42,8348 gram dalam larutan asam oksalat.
3. Menambahkan selulosa 2 gram ke dalam larutan asam oksalat – NaCl untuk mendapatkan konsentrasi selulosa sebesar 20 gram/L.

B. Ultrasonik Pretreatment

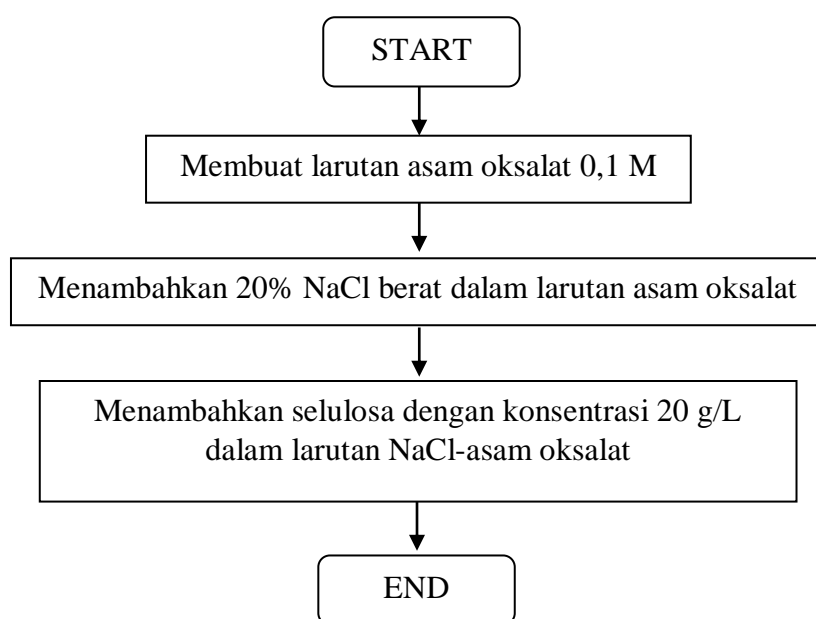
Selulosa dalam larutan asam oksalat – NaCl yang telah dibuat dimasukkan ke dalam beaker glass, kemudian dimasukkan dalam ultrasonik *horn* dan dilakukan sonikasi sesuai suhu yang telah ditentukan dengan waktu 1 jam sonikasi.

C. Metode hidrotermal

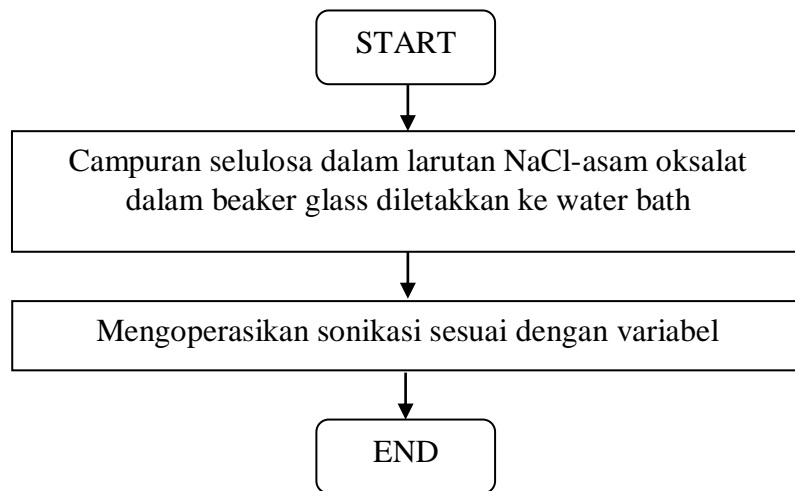
1. Memasukkan larutan (campuran selulosa, asam oksalat, NaCl, dan aquadest) pada reaktor *batch* sebanyak 3 ml.
2. Melakukan *pressurizing* dengan menggunakan gas N₂ hingga tekanan 70 bar setelah reaktor terpasang.
3. Melakukan cek kebocoran pada sistem reaktor menggunakan air sabun.
4. Mengatur suhu reaktor hidrotermal sesuai dengan variabel

5. Memasukkan reaktor *batch* pada *heater*.
6. Melakukan pemanasan sesuai variabel waktu dengan kondisi *heater* terisolasi.
7. Mengamati tekanan dan suhu dalam reaktor *batch*.
8. Jika terjadi *over pressure*, sistem didekompresi dengan membuka *valve* 7.
9. Setelah waktu reaksi yang telah ditentukan reaktor didinginkan mendadak sampai temperatur sekitar untuk menghentikan reaksi.
10. *Valve* 7 dibuka perlahan – lahan untuk menurunkan tekanan.
11. Setelah tekanan atmosferik tercapai, reaktor dilepaskan dari rangkaian alat.
12. Sampel diambil dari reaktor.
13. Melakukan kembali langkah 1 sampai 12 untuk variabel sampel dan suhu reaksi lainnya.

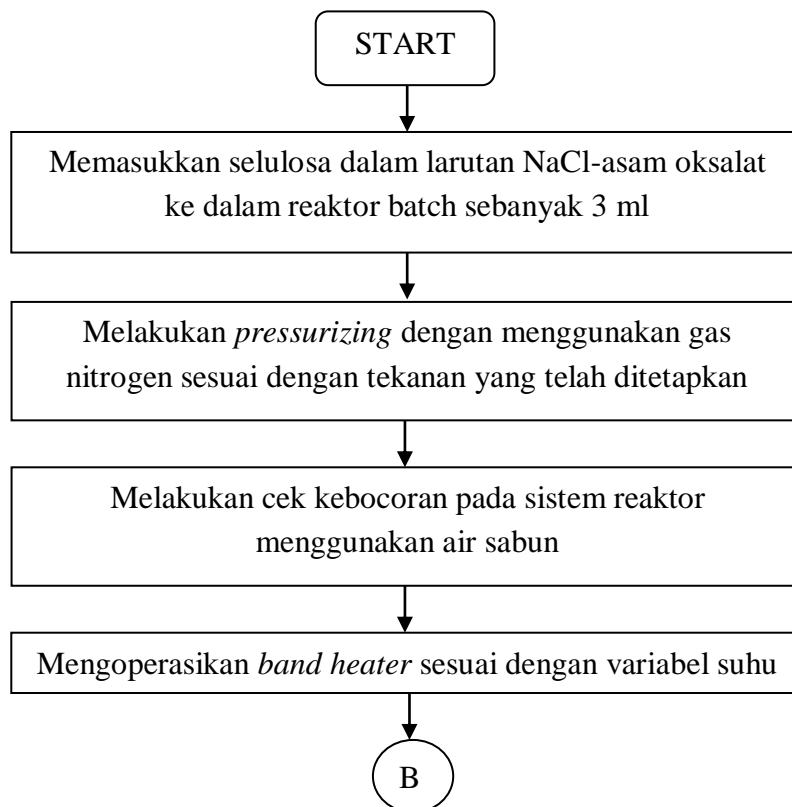
D. Diagram Blok Pembuatan Reaktan

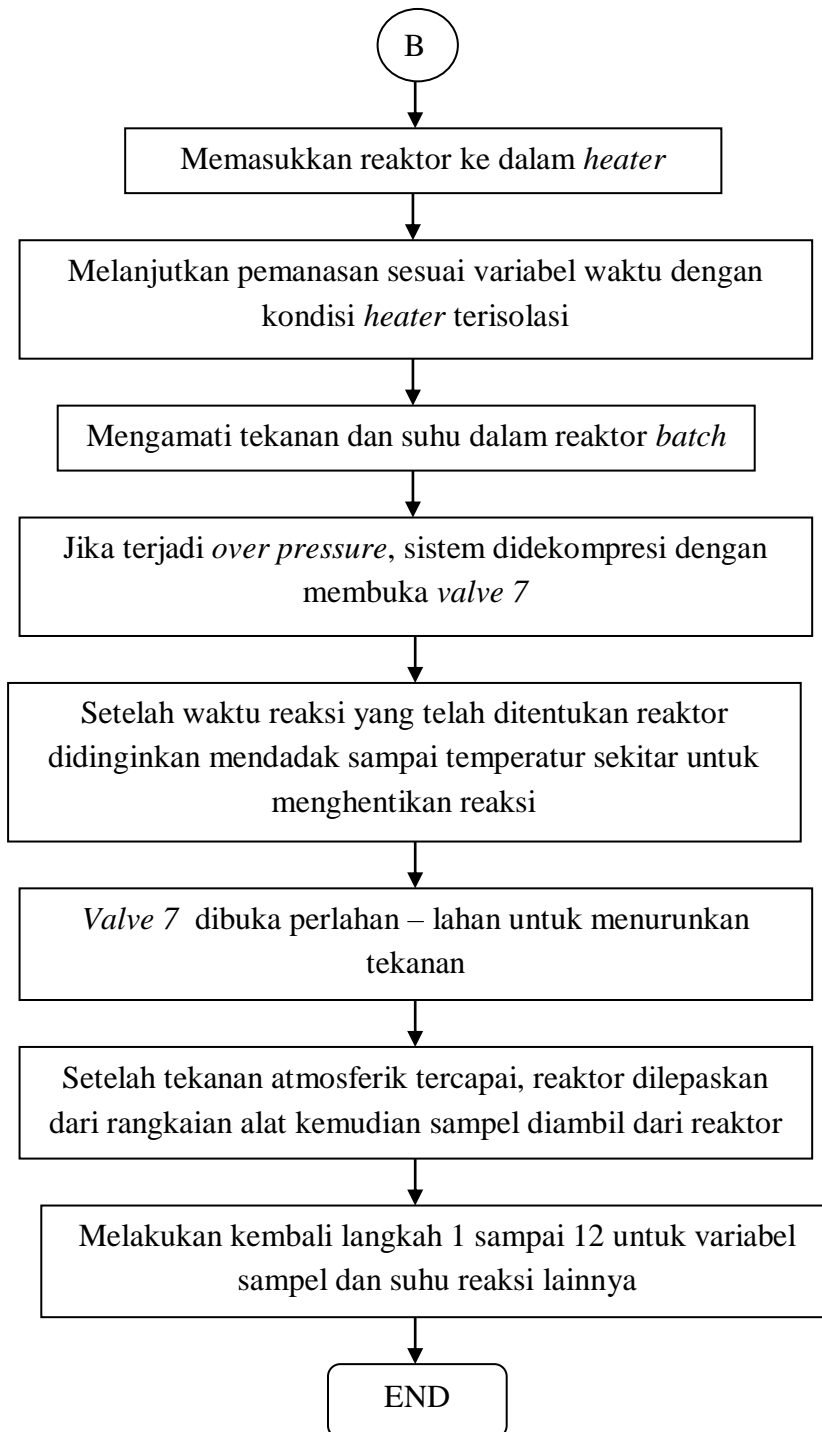


E. Diagram Blok Proses Sonikasi



F. Diagram Blok Metode Hidrotermal





G. Sampling

Produk setelah proses hidrotermal dipisahkan antara liquid dan padatan menggunakan proses sentrifugasi. Setelah terpisah, padatan dicuci dan dikeringkan menggunakan metode freeze drying. Hasil berupa liquid dan padatan diletakkan di dalam botol sample untuk dianalisa.

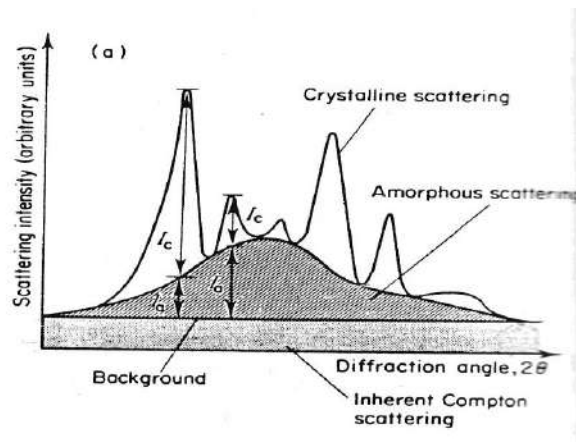
H. Analisis Produk

Padatan dianalisa dengan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) dan *X-Ray Diffraction* (XRD), sedangkan liquid dianalisa dengan DNS.

1. Analisa Padatan

Produk padat yang dihasilkan oleh proses sonikasi dan proses hidrotermal dilakukan analisis SEM dan XRD.

- SEM dilakukan untuk mengetahui struktur dan morfologi dari selulosa setelah proses sonikasi, hidrotermal dan kombinasi sonikasi dan hidrotermal. Sehingga dapat dibandingkan perubahan yang terjadi pada berbagai kondisi.
- XRD untuk mengetahui struktur kristal dari selulosa yang dihasilkan.



Gambar 3.3 Penentuan Derajat Kristalinitas

(Wang,dkk, 2007)

Derajat kristalinitas dihitung dengan mencari luasan di bawah kurva, yaitu luasan total dan luasan amorf. Kedua luasan ini dapat diperoleh dengan menggunakan *software "imageJ"*.

2. Analisa Liquid

Liquid hasil pemisahan dianalisa menggunakan metode DNS.

- Metode DNS digunakan untuk mengestimasi konsentrasi glukosa setelah proses sonikasi dan hidrotermal.

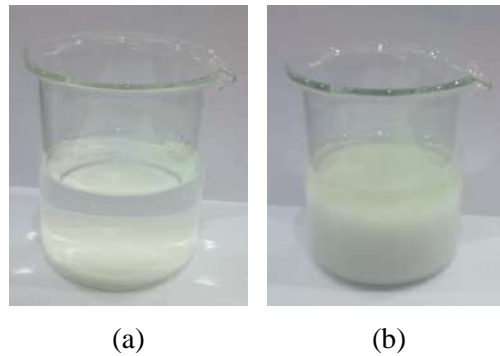
BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

Selulosa memiliki struktur yang kuat akibat adanya ikatan hidrogen pada intra dan intermolekulnya. Gugus hidroksil pada tiap rantai gula pereduksi membentuk ikatan hidrogen dengan molekul oksigen pada rantai gula pereduksi yang sama atau pada rantai gula pereduksi terdekat, membentuk ikatan yang kuat dengan kekuatan tarik yang tinggi (Yun Yu, 2009). Untuk pemanfaatan yang lebih luas, selulosa perlu didegradasi menjadi monomer (gula pereduksi) atau oligomer yang memiliki rantai yang lebih pendek sehingga mudah larut dalam berbagai macam pelarut khususnya air. Oleh karena itu, selulosa perlu didegradasi dengan metode yang efektif dan efisien untuk menghasilkan produk berupa gula pereduksi. Salah satu metode yang dapat digunakan yaitu metode hidrotermal dengan proses *pretreatment* sonikasi. Degradasi selulosa dilakukan dengan menggunakan asam oksalat sebagai katalis dan NaCl sebagai analog cairan ionik. Selulosa dengan konsentrasi 20 g/L dicampurkan dalam asam oksalat (0,1 M) dan NaCl (20% w/w). Lalu dilakukan proses *pretreatment* sonikasi dilanjutkan oleh proses hidrotermal menggunakan gas penekan nitrogen.

4.1 Pengaruh Proses Sonikasi

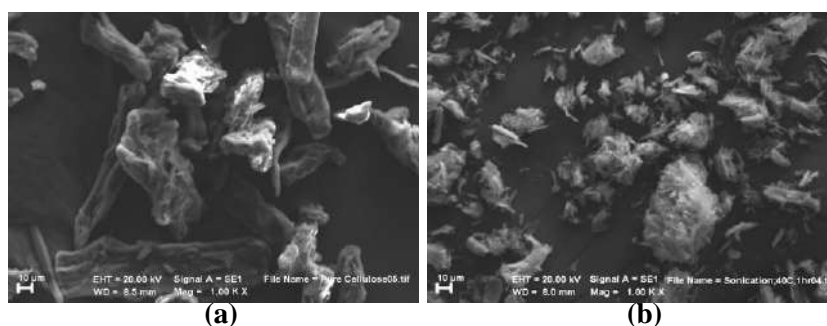
Proses sonikasi bertujuan untuk mengubah struktur fisik selulosa sehingga dapat dengan mudah dihidrolisis menjadi gula pereduksi ketika dilanjutkan dengan proses hidrotermal. Perubahan struktur selulosa ini akan menurunkan derajat kristalinitas selulosa dan mengubahnya menjadi struktur yang lebih amorf. Proses sonikasi selulosa dilakukan dalam larutan NaCl dan asam oksalat pada suhu 40°C selama 1 jam



Gambar 4.1 Campuran selulosa dan larutan asam oksalat-NaCl (a) Sebelum sonikasi dan (b) Setelah Sonikasi

Sebelum melalui proses sonikasi campuran selulosa dan larutan NaCl-asam oksalat terlihat tidak menyatu, tapi setelah proses sonikasi padatan terlihat lebih tercampur dibandingkan sebelum proses sonikasi seperti pada Gambar 4.3. Perbedaan ini kemungkinan diakibatkan perubahan struktur selulosa yang awalnya kristal padat mengalami *sweeling* setelah melalui proses sonikasi. Untuk mengetahui perbedaan struktur selulosa sebelum dan sesudah sonikasi dilakukan analisa padatan yang sebelumnya sudah dicuci dan dipisahkan dari filtrat menggunakan analisa *Scan Electron Microscopy* (SEM) dan *X-Ray Diffraction* (XRD).

Pada analisa SEM terjadi perbedaan struktur dan morfologi selulosa sebelum dan sesudah sonikasi. Sebelum melalui proses sonikasi pada Gambar 4.2(a) struktur molekul selulosa lebih rapat dibandingkan setelah melalui proses sonikasi seperti pada Gambar 4.2 (b) yang menunjukkan struktur molekul selulosa terlihat lebih kasar dan kurang rapat.

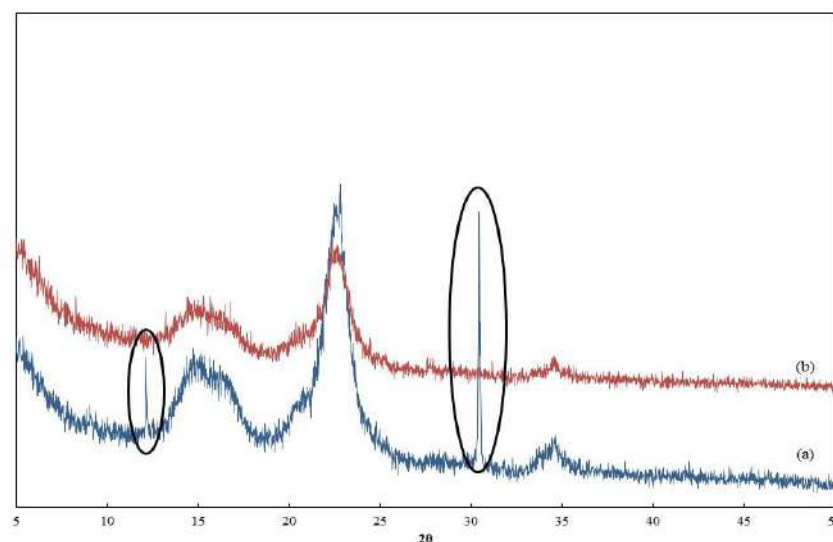


Gambar 4.2 Gambar SEM dari selulosa dengan pembesaran 500x, (a) Selulosa murni dan (b) setelah proses sonikasi

Perubahan struktur fisik dan morfologi selulosa sebelum dan setelah proses sonikasi diakibatkan gelombang ultrasonik yang disalurkan secara cepat dan terus menerus

mengakibatkan efek kavitasi. Kavitasi akustik didefinisikan sebagai siklus pembentukan, pertumbuhan, dan keruntuhan implusif gelembung dalam cairan. Gelembung-gelembung tersebut dapat membesar dan mengecil mengikuti regangan dan rapatan gelombang ultrasonik yang diberikan. Ketika gelembung mengecil, tekanan dan suhu di dalam gelembung sangat besar lalu mengecil mengikuti ukuran gelembung sesuai regangan dan rapatan gelombang ultrasonik yang diberikan. Akhirnya ukuran gelembung tersebut tidak stabil sampai akhirnya pecah dan menyerang permukaan selulosa melalui proses difusi sehingga menyebabkan permukaan selulosa membengkak (*swelling*). Akibat dari proses *swelling* tersebut, molekul selulosa akan menjadi sedikit amorf.

Untuk mengetahui perubahan kristalinitas selulosa yang awalnya kristalin menjadi sedikit amorf dilakukan analisa XRD.



Gambar 4.3 Grafik XRD (a) selulosa murni dan (b) setelah sonikasi selama 1 jam pada suhu 40°C

Gambar 4.3 merupakan hasil analisa XRD dari selulosa murni dan selulosa setelah proses sonikasi, dimana selulosa murni memiliki kristalinitas sebesar 50,18% dan setelah proses sonikasi terjadi penurunan kristalinitas menjadi 37,61%. Dari gambar tersebut dapat dilihat bahwa pada selulosa murni terdapat puncak kristalin pada $2\theta = 12,1^\circ; 14,4^\circ; 16,5^\circ; 22,5^\circ; 22,8^\circ; 30,4^\circ; 34,6^\circ$. Namun setelah proses sonikasi terdapat perubahan kristalinitas pada masing-masing puncak kristalin. Pada puncak $2\theta = 12,1^\circ$ dan $30,4^\circ$ setelah proses sonikasi peak tersebut menjadi hilang dan pada puncak $2\theta = 14,4^\circ; 16,5^\circ; 22,5^\circ; 22,8^\circ; 34,6^\circ$ setelah proses sonikasi peak tersebut memiliki intensitas yang lebih rendah. Selama proses sonikasi, perubahan pada puncak-puncak tersebut dikarenakan daerah kristalin

pada selulosa murni berubah menjadi daerah yang lebih amorf. Daerah yang lebih amorf ini akan mempermudah degradasi pada proses hidrotermal (Sasaki dkk, 2003 dan Sasaki dkk, 2004). Dari pola grafik XRD pada Gambar 4.3, dapat dilihat bahwa terjadi penurunan kristalinitas setelah dilakukan proses sonikasi. Alasan yang mungkin karena perbedaan struktur dari selulosa. Struktur selulosa terdiri dari daerah kristalin dan amorf. Kristalinitas adalah fungsi dari sengatan panas (*thermal shock*). Energi yang

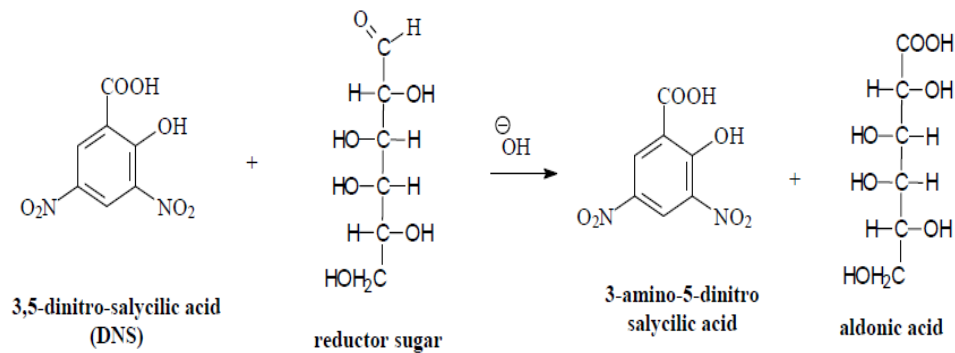
Dari pola grafik XRD pada Gambar 4.3, dapat dilihat bahwa terjadi penurunan kristalinitas setelah dilakukan proses sonikasi. Alasan yang mungkin karena perbedaan struktur dari selulosa. Struktur selulosa terdiri dari daerah kristalin dan amorf. Kristalinitas adalah fungsi dari sengatan panas (*thermal shock*). Energi yang tidak teratur selama kavitasi secara langsung memberikan efek terhadap daerah kristalin karena terjadi fenomena *hot spot* saat pecahnya gelembung kavitasi. Pecahnya gelembung ini mengakibatkan suhu di sekitar gelembung mencapai 5000-10000 K sehingga merubah daerah kristalin menjadi amorf (Pinjari dan Pandit, 2010). Perubahan kristalinitas selulosa yang awalnya kristalin menjadi sedikit amorf juga disebabkan ledakan kavitasi pada sistem heterogen (campuran cairan ionik-selulosa) menghasilkan *microbubblejet* yang dapat mengakibatkan robekan atau erosi pada permukaan selulosa sehingga berefek pada pengurangan ukuran.

4.2 Degradasi Selulosa dengan Proses Hidrotermal

Proses hidrotermal dilakukan pada tekanan 70 dan 200 bar pada berbagai suhu (125°C-200°C) dengan penambahan NaCl sebagai cairan ionik dan asam oksalat sebagai katalis. Campuran selulosa dan larutan NaCl-asam oksalat dimasukkan ke dalam reaktor sebanyak 3 ml. Gas nitrogen dialirkan ke dalam reaktor sebagai gas penekan. Kemudian dilakukan proses hidrotermal sesuai suhu dan waktu reaksi yang ditentukan. Produk hasil proses hidrotermal berupa filtrat dan padatan. Produk hasil hidrotermal masih terdapat padatan karena sebagian dari padatan tidak ikut terdegradasi. Kemudian filtrat dipisahkan dari padatannya untuk dianalisa dengan metode DNS.

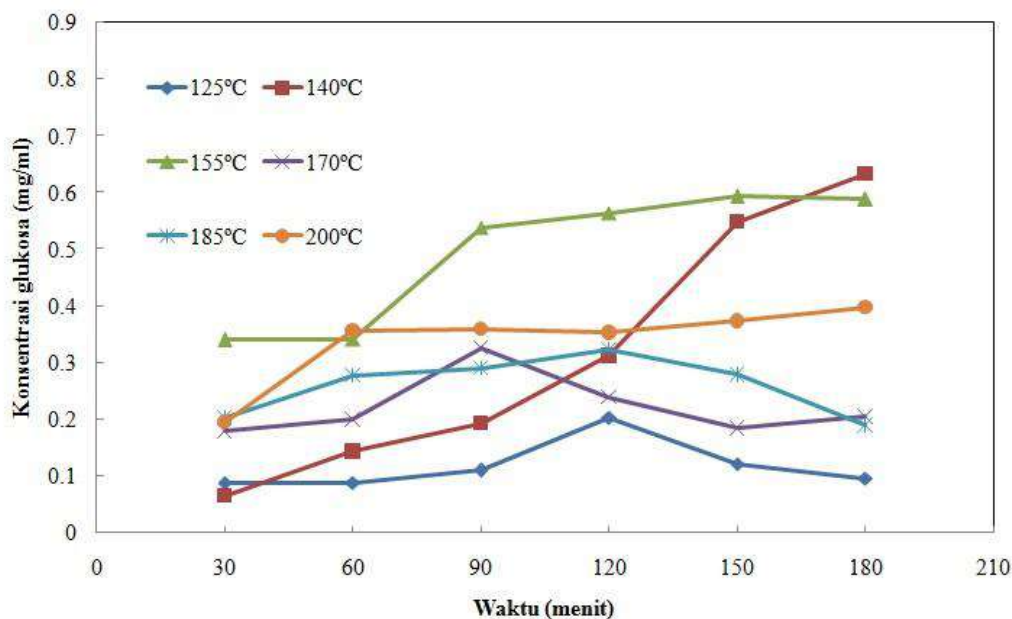
Metode analisa dengan reagen DNS digunakan untuk mengestimasi konsentrasi dari gula pereduksi yang dihasilkan. Gula pereduksi merupakan bahan organik terlarut yang mengandung gugus aldehid atau keton. Gula pereduksi bertindak sebagai reduktor akibat

adanya gugus keton atau aldehid dalam molekulnya. Dalam kondisi basa, gula pereduksi dapat mereduksi 3-5-dinitrosalicylic acid menjadi 3-amino-nitrosalicylic acid sedangkan gugus aldehid pada molekul gula pereduksi teroksidasi menjadi asam aldonic (Toledo,2012). Gambar 4.4 menunjukkan reaksi kimia yang terjadi selama analisa dengan reagen DNS (Rilwan,2009).



Gambar 4.4 Reaksi gula pereduksi dengan DNS (Toledo, 2012)

Dari hasil analisa DNS didapatkan grafik hubungan waktu dan konsentrasi gula pereduksi pada 70 bar di berbagai suhu.

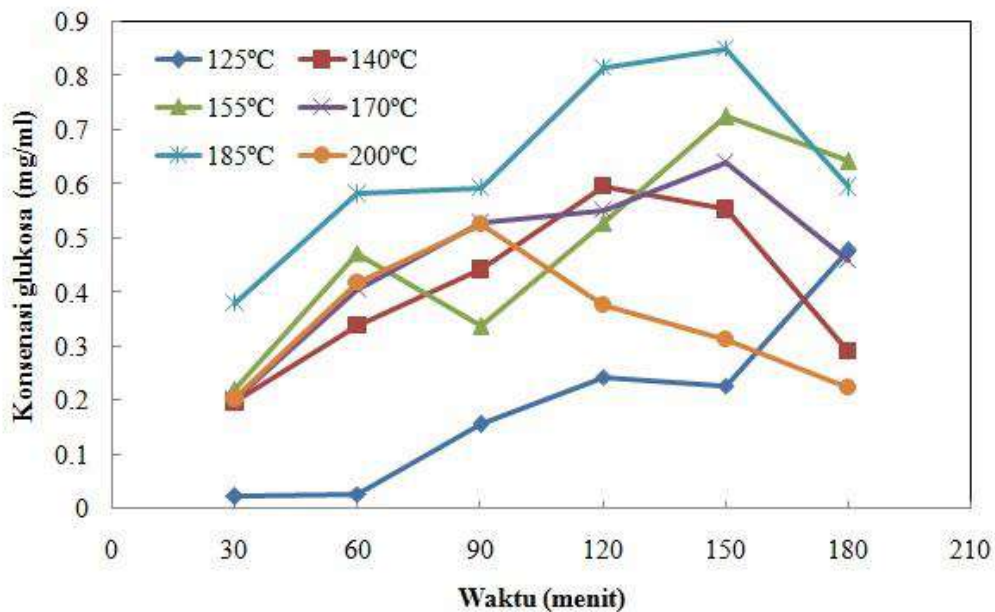


Gambar 4.5 Hasil analisa DNS untuk proses hidrotermal pada tekanan 70 bar dan berbagai waktu hidrotermal

Gambar 4.5 adalah hasil analisa DNS untuk proses hidrotermal pada tekanan 70 bar dan berbagai suhu dan waktu hidrotermal. Pada gambar tersebut terlihat bahwa semakin

tinggi suhu hidrotermal maka konsentrasi gula pereduksi yang dihasilkan semakin tinggi. Pada suhu 125°C terjadi kenaikan konsentrasi gula pereduksi seiring dengan semakin lamanya waktu dan menurun karena terjadinya proses degradasi lanjut. Penurunan konsentrasi gula pereduksi terjadi lebih cepat pada suhu 170°C karena semakin naiknya suhu rate hidrolisis meningkat tapi diikuti oleh pembentukan produk degradasi lanjut yang lebih cepat pula. Pada suhu 185°C dan 200°C laju pembentukan gula pereduksi yang lebih besar dan pada suhu 200 °C terjadi kenaikan sampai 180 menit. Hal ini menunjukkan laju pembentukan gula pereduksi jauh lebih besar dibandingkan proses degradasi lanjut, tidak seperti demikian untuk suhu 185 °C. Kenaikan konsentrasi gula pereduksi dan terjadi penurunan konsentrasi pada suatu waktu pada suhu yang berbeda disebabkan oleh pemotongan ikatan glikosidik yang berbeda menurut waktu dan acak pada tiap lapisan pembentuk kristalit selulosa. Sementara di suhu 140 °C dan 155 °C terjadi pencapaian konsentrasi gula pereduksi paling tinggi dibanding suhu lainnya, hal ini sesuai dengan penelitian Amarasekara dan Wiredu , 2011, fenomena tersebut dikarenakan pada suhu 140-190 °C asam polyprotic seperti asam oksalat mengalami disosiasi sempurna pada suhu 140-190 °C, sehingga pelepasan ion H^+ yang berperan memotong ikatan glikosidik antar molekul gula pereduksi lebih banyak dibandingkan suhu lainnya. Hal ini akan dibuktikan dengan analisa produk material pada suhu tersebut.

Proses hidrolisis juga dilakukan pada tekanan 200 bar Gambar 4.6 adalah hasil analisa DNS untuk proses hidrotermal pada tekanan 200 bar dan berbagai suhu dan waktu hidrotermal. Gambar tersebut menunjukkan bahwa semakin tinggi suhu hidrotermal maka konsentrasi gula pereduksi yang dihasilkan semakin tinggi.

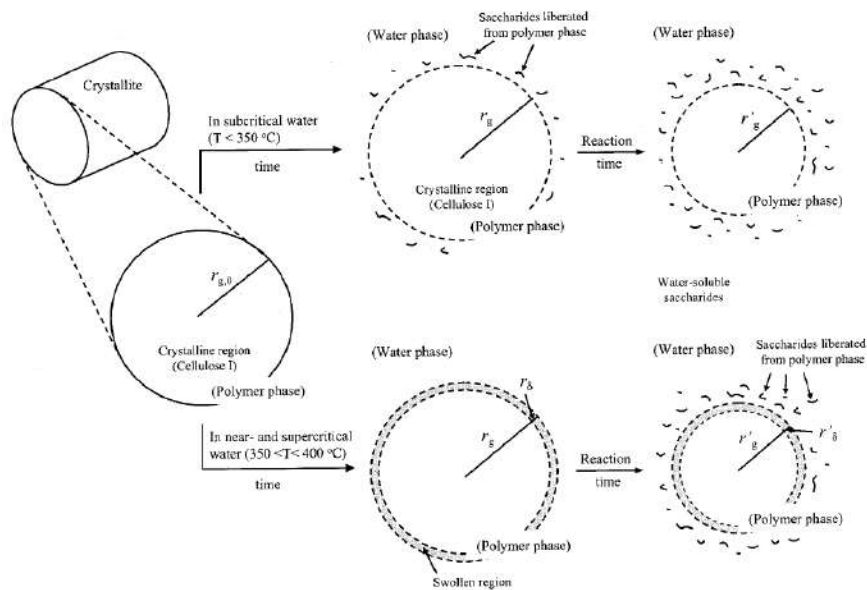


Gambar 4.6 Hasil analisa DNS untuk proses hidrotermal pada tekanan 200 bar dan berbagai waktu

Pada suhu 125 °C terjadi kenaikan konsentrasi gula pereduksi seiring dengan semakin lamanya waktu. Pada suhu 140 dan 170 °C terjadi penurunan konsentrasi gula pereduksi setelah sebelumnya mengalami kenaikan pada menit ke 120 dan 150, hal tersebut menunjukkan laju pembentukan produk degradasi lanjut lebih besar dibandingkan laju pembentukan gula pereduksi, tidak seperti demikian untuk suhu 200 °C. Di menit ke 90 pada suhu 200 °C laju pembentukan gula produksi mencapai nilai maksimal kemudian diikuti proses pembentukan produk degradasi lanjut yang lebih cepat pada menit selanjutnya. Sementara di suhu 155°C dan 185°C produksi gula pereduksi mengalami kenaikan yang signifikan dibanding suhu lainnya. Kemungkinan pada suhu 140-190°C asam polyprotic seperti asam oksalat mengalami disosiasi sempurna sehingga pelepasan ion H^+ . Semakin banyak jumlah H^+ yang dihasilkan dari asam oksalat akan semakin sering terjadinya produksi gula pereduksi melalui proses pemotongan ikatan glikosidik.

Selulosa merupakan molekul yang memiliki struktur kuat karena adanya ikatan hidrogen intermolekuler dan intramolekuler yang melindungi ikatan glikosidik. Oleh karena itu, ikatan hidrogen harus dirusak agar dapat memutus ikatan glikosidik antar rantai unit gula pereduksinya. Seperti pada gambar 4.7 pada kondisi air subkritis, konversi atau pemotongan rantai selulosa menjadi gula pereduksi terjadi di sekitar permukaan kristal selulosa tanpa mengalami *swelling* mengikuti teori *shrinking core*

model (Sasaki dkk, 2004). Setelah rantai selulosa terpotong terjadi proses pelarutan partikel solid pada liquid yang ditandai dengan solute hilangnya dari permukaan solid (mengelupas) (Hsu dkk, 2009). Setelah terjadi pengelupasan, maka akan terjadi pemotongan ikatan hidrogen dan ikatan glikosidik yang menjadi penghubung antarmolekul gula pereduksi. Melalui proses pengelupasan tersebut beberapa hidrolisat dapat melewati fase polimer menjadi fase yang mudah larut dalam air dengan pemotongan ikatan hidrogen dan glikosidik (Sasaki dkk, 2004).



Gambar 4.7. Estimasi mekanisme reaksi pada degradasi *microcrystalline cellulose* saat *subcritical* dan *supercritical water* (Sasaki dkk,2004)

Proses pengelupasan pada kondisi air subkritis lebih lambat dibandingkan dengan kondisi air superkritis. Hal tersebut dikarenakan pada kondisi subkritis proses hidrolisis selulosa tanpa disertai *sweeling* yang dapat menjadikan permukaan kristal selulosa lebih reaktif. Mengikuti teori *shrinking core* laju hidrolisis selulosa mengikuti rata-rata akan semakin meningkat jika suhu reaksi semakin tinggi. Sehingga selulosa yang mengelupas dan bereaksi dengan pelarutnya akan semakin banyak menyebabkan produk berupa gula pereduksi yang dihasilkan semakin tinggi.

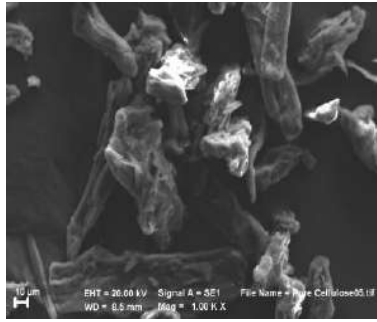
Dalam proses degradasi ini penggunaan gas penekan nitrogen yang bersifat inert dapat memaksimalkan kerja dari katalis asam karboksilat sebagai penghasil ion H^+ untuk memotong ikatan glikosidik lebih menguntungkan dibandingkan penggunaan gas penekan karbondioksida. Hal ini dikarenakan penggunaan gas penekan karbondioksida (CO_2) akan memaksimalkan kerja dari asam karbonat yang merupakan asam kuat dan lebih reaktif dalam meghidrolisi ikatan glikosidik antar molekul glukosa yang mengarah ke jumlah

produk degradasi lanjut yang lebih besar. Selain pemilihan gas penekan dan katalis asam, proses degradasi juga dibantu oleh NaCl sebagai cairan ionik. NaCl dapat melemahkan ikatan intra dan intermolekul pada selulosa sehingga memudahkan penetrasi dari katalis asam oksalat untuk memotong ikatan glikosidik melalui *enzyme mimetic* atau meniru cara kerja enzim glikosidase.

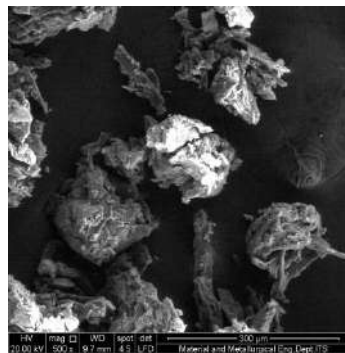
Sisa padatan yang belum terdegradasi kemudian dianalisa menggunakan analisa *Scan Electron Microscopy* (SEM) untuk mengetahui perubahan struktur dan morfologi kristal selulosa sebelum dan sesudah proses hidrotermal. Dari gambar SEM terjadi perubahan struktur komponen selulosa pada selulosa murni (Gambar 4. 8a) yang sebelumnya struktur komponen nya rata atau halus menjadi lebih kasar dan tidak teratur setelah melalui proses hidrotermal (Gambar 4.8b). Semakin lamanya waktu hidrotermal juga mengakibatkan perubahan ukuran kristal selulosa menjadi lebih kecil seperti pada Gambar 4.8c.

Perubahan struktur selulosa hanya terlihat pada permukaan partikel selulosa. Hal ini terjadi karena pada kondisi subkritis air, permukaan partikel selulosa dihidrolisis tanpa *swelling* dan mengikuti teori *shrinking core model*. Selain itu, perubahan struktur yang terjadi juga diduga karena terdapat dua komponen ini (NaCl dan asam oksalat) yang bertindak secara terpadu yaitu ketika ion dari garam merusak ikatan hidrogen dari selulosa, asam oksalat kemudian mendepolimerisasi selulosa melalui ikatan glikosidiknya.

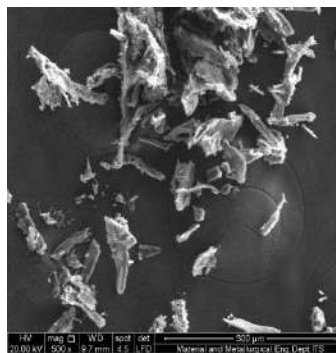
Pengaruh waktu hidrotermal pada proses hidrotermal mengakibatkan perubahan pada struktur permukaan selulosa yang signifikan, seperti pada Gambar 4.8. ketika waktu pada proses hidrotermal ditambah menjadi 3 jam struktur permukaan selulosa menjadi lebih kasar seperti pada gambar 4.8 c diikuti dengan penurunan ukuran kristal selulosa menjadi lebih kecil atau lebih hancur dibandingkan saat waktu hidrotermal 2 jam atau pada Gambar 4.8 b. Pada gambar 4.8 c kristal selulosa terlihat seperti kecil akibat pengerusakan kristal selulosa menjadi oligomer dan monomer yang lebih sering terjadi dibandingkan pada waktu hidrotermal 2 jam oleh NaCl sebagai analog cairan ionik dan asam oksalat sebagai katalis yang mendepolimerisasi selulosa melalui *peeling* dan pemotongan ikatan glikosidik..



(a)



(b)

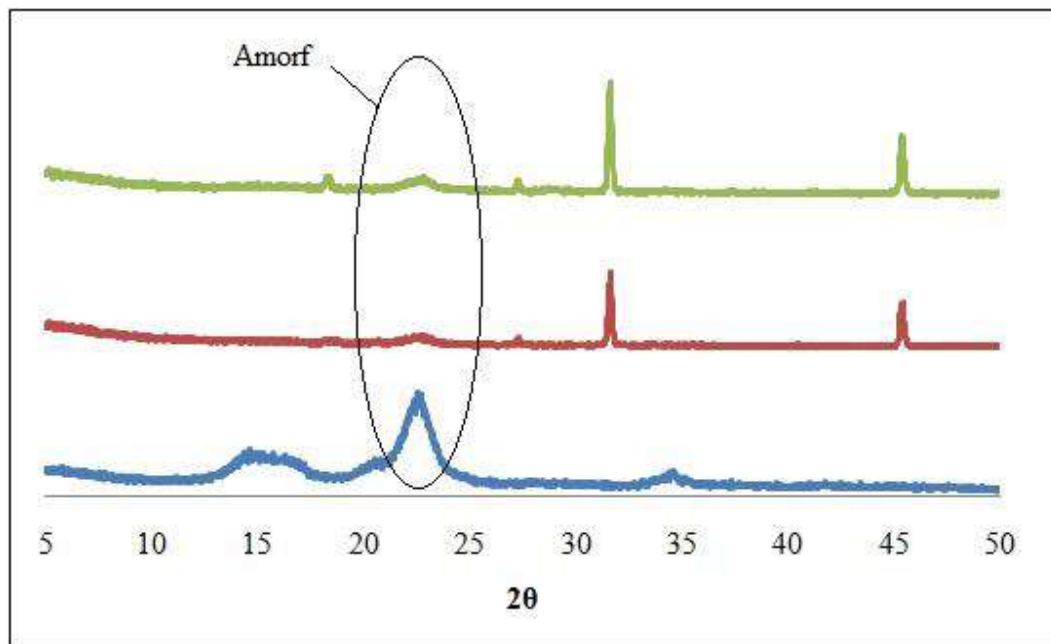


(c)

Gambar 4.8 Gambar SEM dari selulosa setelah proses hidrotermal pada tekanan 70 bar dengan pembesaran 500x, (a) selulosa murni, setelah hidrotermal pada suhu 155°C selama : (b) 2 jam dan (c) 3 jam.

Selanjutnya padatan dianalisa menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD) untuk mengetahui perubahan kristalinitas dari selulosa setelah proses hidrotermal. Selulosa murni mempunyai nilai kistalinitas sebesar 50,8%. Proses hidrotermal dengan tekanan yang semakin tinggi menghasilkan kristalinitas yang lebih tinggi dari selulosa murni. Pada proses hidrotermal dengan tekanan 70 bar pada suhu 155°C selama 2 jam (Gambar 4.9), kristalinitas naik menjadi 60,57% dan 67,34% setelah mengalami proses hidotermal selama 3 jam.

Perubahan kistalinitas menjadi lebih besar tersebut dikaenakan proses degradasi selulosa mengikuti *shrinking core model* (Sasaki dkk, 2004). Proses degradasi tersebut diawali dengan pengelupasan lapisan selulosa menjadi fragmen yang lebih kecil agar lebih mudah diubah menjadi oliome dan monomer. Setelah terbentuk oligomer dan monomer proses degradasi dilanjutkan dengan peeling di layer lapisan penyusun kirstalit selulosa selanjutnya, sedangkan oligomer dan monomer yang terbentuk diubah menjadi produk degradasi lanjut.



Gambar 4.9 Grafik XRD untuk sonikasi hidrotermal pada tekanan 70 bar pada 155°C pada waktu tertentu (— selulosa murni, — setelah proses sonikasi dan hidrotermal 2 jam, — setelah proses sonikasi dan hidrotermal 3 jam)

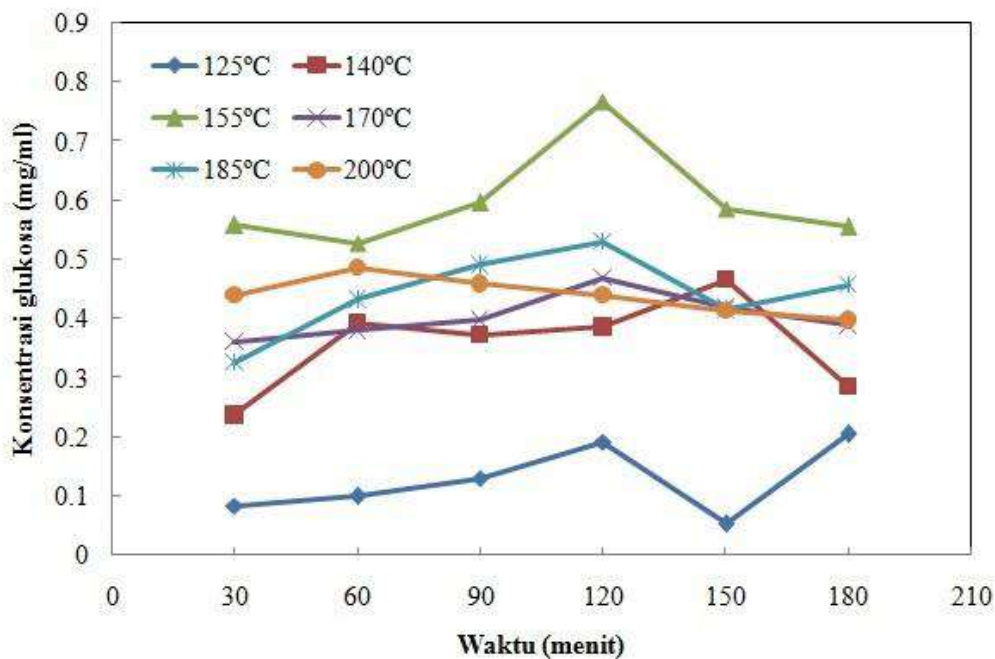
Proses tersebut terus berjalan sampai akhirnya mencapai bagian inti dari kristal selulosa yang masih mempunyai struktur yang rapat dan kristalinitasnya tinggi. Hal tersebut yang menyebabkan kenaikan kristalinitas dan pegasaran peak pada intensitas tertentu.

4.3 Degradasi Selulosa dengan Kombinasi Proses Sonikasi dan Hidrotermal

Pretreatment sonikasi pada penelitian ini bertujuan untuk mengubah struktur fisik selulosa dari kristalin menjadi lebih amorf sehingga akan memudahkan penetrasi NaCl dan asam oksalat untuk melemahkan ikatan intra dan intermolekul serta memotong ikatan hidrogen pada saat proses hidrotermal. Penggunaan proses sonikasi sebelum hidrotermal dapat mengurangi waktu reaksi saat hidrotermal. Hal ini dapat terlihat pada hasil analisa DNS pada degradasi selulosa tanpa proses sonikasi, dimana terjadi penurunan konsentrasi glukosa pada waktu hidrotermal sekitar 2 – 3 jam yang menandakan bahwa glukosa telah terdegradasi menjadi produk lain. Oleh karena itu, degradasi selulosa dengan kombinasi proses sonikasi dan hidrotermal dilakukan dengan waktu hidrotermal yang lebih pendek. Proses sonikasi dilakukan pada suhu 40°C selama 60 menit. Hasil sonikasi dimasukkan ke dalam reaktor dan dilakukan hidrotermal sesuai

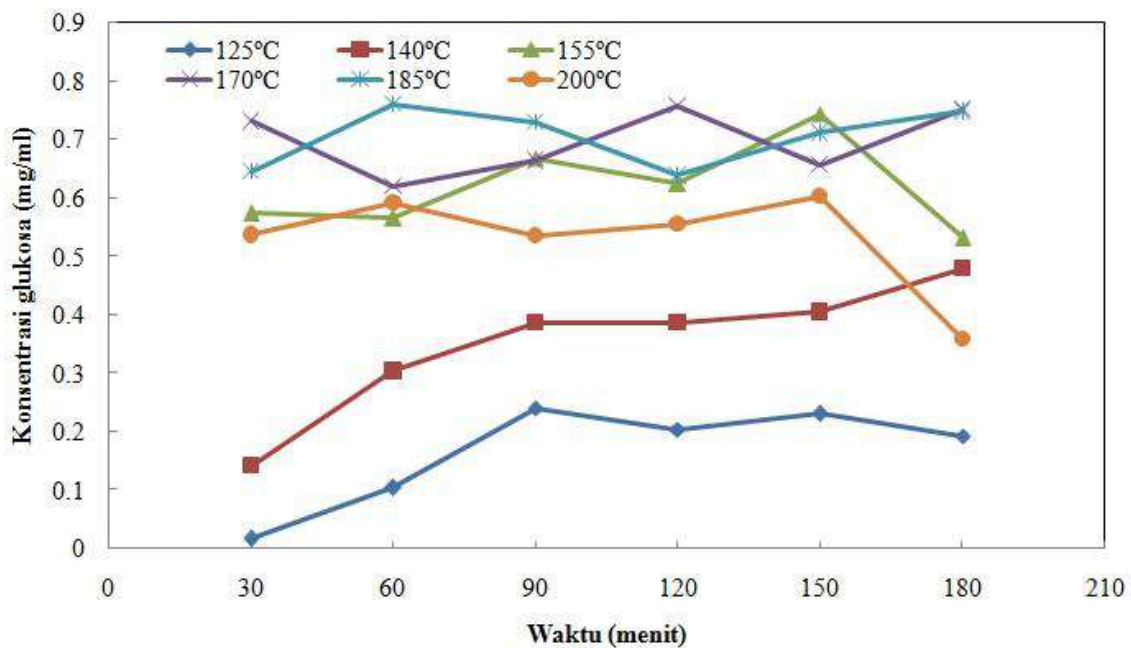
dengan variabel suhu dan waktu reaksi yang telah ditentukan. Produk hasil proses hidrotermal berupa filtrat dan padatan. Filtrat yang telah dipisahkan dari padatannya kemudian dianalisa dengan metode DNS.

Dari hasil analisa DNS didapatkan grafik hubungan waktu dan konsentrasi gula pereduksi pada tekanan 70 bar di berbagai suhu yang dapat dilihat pada Gambar 4.10



Gambar 4.10 Hasil analisa DNS untuk kombinasi proses sonikasi dan hidrotermal pada tekanan 70 bar dan berbagai waktu hidrotermal

Pada gambar 4.10 bahwa terjadi kecenderungan semakin tinggi suhu maka konsentrasi gula pereduksi semakin tinggi. Tetapi pada suhu 125°C kenaikan konsentrasi gula pereduksi tidak terjadi secara signifikan. Hal tersebut dikarenakan pada suhu 125°C produksi ion H^+ yang bertugas untuk memotong ikatan hidrolisis belum stabil dibandingkan dengan suhu yang lebih tinggi. Pada suhu tertinggi yaitu 200°C konsentrasi gula pereduksi lebih rendah bila dibandingkan suhu 170 °C dan 185°C. Hal tersebut disebabkan karena kemampuan degradasi selulosa sudah hampir mencapai maksimal menjadi produk gula pereduksi sehingga dilanjutkan dengan degradasi gula pereduksi menjadi produk lanjut. Pada suhu 140 °C terjadi kenaikan konsentrasi gula pereduksi yang signifikan sampai menit ke 150 kemudian mengalami sedikit penurunan di menit ke 180.



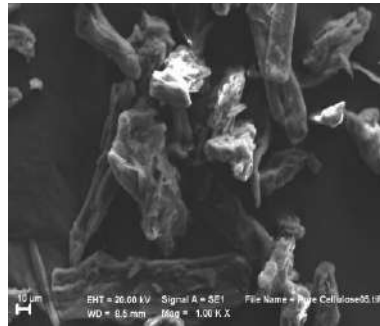
Gambar 4.11 Hasil analisa DNS untuk kombinasi proses sonikasi dan hidrotermal pada tekanan 200 bar dan berbagai waktu hidrotermal

Pada proses hidrolisis di tekanan 200 bar pada berbagai suhu, konsentrasi gula pereduksi mengalami kenaikan dengan bertambahnya suhu hydrothema. Di suhu 125 °C konsentrasi gula pereduksi relatif rendah, kemungkinan produk degradasi masih berupa oligomer kemudian di suhu 140 °C terjadi kenaikan konsentrasi gula pereduksi dengan bertambahnya waktu hidrothema. Hal tersebut dikarenakan semakin bertambahnya suhu semakin banyak ion yang dihasilkan sehingga proses pemotongan rantai selulosa menjadi oligomer dan monomer glukosa atau gula pereduksi semakin banyak terjadi. Kemudian di suhu 155, 170, dan 185 °C konsentrasi gula pereduksi tidak mengalami perbedaan yang signifikan seperti pada suhu 125 dan 140 °C maupun pada proses sebelumnya.

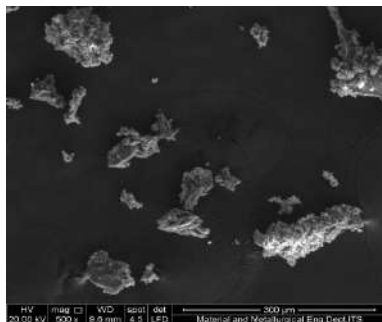
Fenomena yang sama juga terjadi pada tekanan 70 bar, di suhu 155°C produksi gula pereduksi paling tinggi dibanding suhu lainnya kemudian turun di menit ke 180. Pada suhu tersebut jumlah ion H^+ yang bertugas memotong ikatan glikosidik pada proses pembentukan gula pereduksi lebih banyak hal ini sesuai dengan penelitian Amarasekara dan Wiredu, 2011, fenomena tersebut dikarenakan pada suhu 140-190 °C asam poliprotic mengalami disosiasi sempurna sehingga makin banyak ion H^+ yang dihasilkan dan semakin sering terjadinya proses pembentukan gula pereduksi melalui pemotongan ikatan glikosidik pada rantai selulosa. Hal itu dikarenakan pada suhu tersebut produksi ion H^+ yang lebih banyak daripada jumlah oligomer dan rantai selulosa yang sebelumnya

telah dirusak oleh poses sonikasi, sehingga rate pembentukan produk degradasi lanjut lebih besar dibandingkan rate pembentukan gula pereduksi.

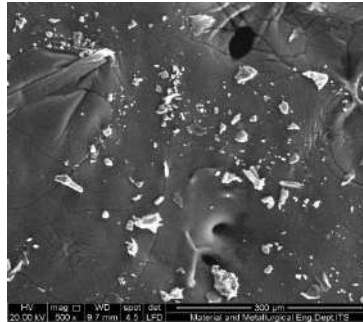
Padatan yang belum terdegradasi kemudian dianalisa untuk mengetahui perubahan morfologinya menggunakan SEM. Gambar 4.12 menunjukkan bahwa struktur dari permukaan selulosa menjadi lebih hancur dengan penambahan *pretreatment* sonikasi.



(a)



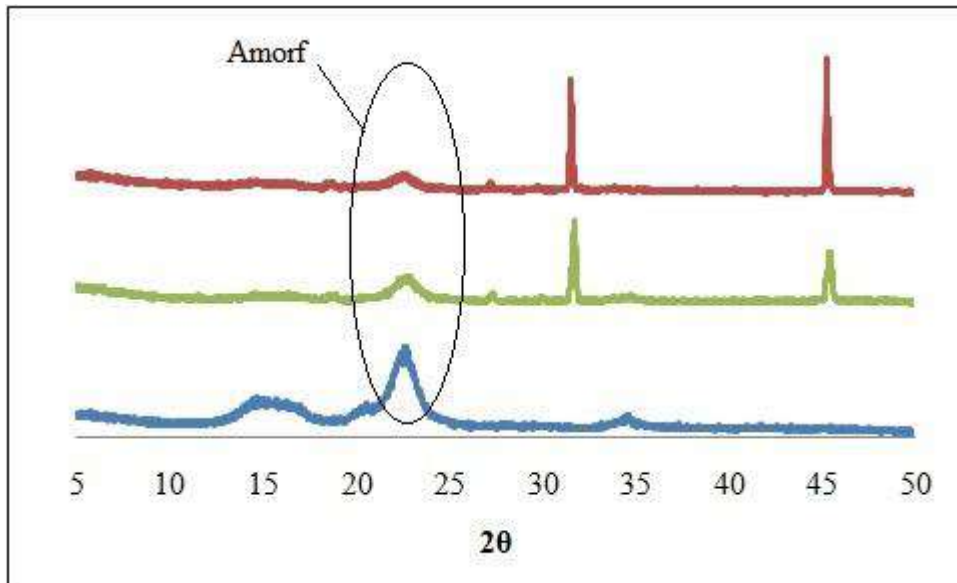
(b)



(c)

Gambar 4.12 Gambar SEM dari selulosa setelah proses sonikasi dan hidrotermal pada tekanan 200 bar dengan pembesaran 500x, (a) selulosa murni, setelah hidrotermal pada suhu 155°C selama : (b) 2 jam dan (c) 3 jam.

Selain itu semakin lamanya waktu mengakibatkan proses pengecilan ukuran yang lebih cepat dibandingkan proses hidrolisis tanpa menggunakan *pretreatment* sonikasi. Sisa padatan kemudian jua dilakukan analisa XRD untuk mengetahui peubahan kristalinitas selulosa setelah dilakukan proses hidrotomal dengan *pretreatment* sonikasi.



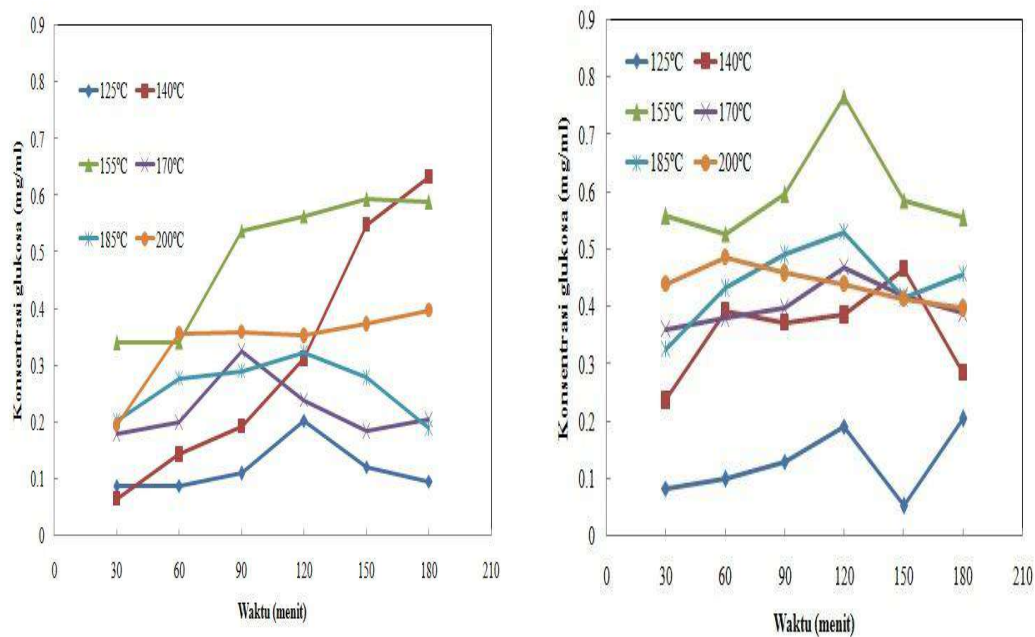
Gambar 4.13 Grafik XRD untuk sonikasi hidrotermal pada tekanan 200 bar 155°C pada waktu tertentu (— selulosa murni, — setelah proses sonikasi dan hidrotermal 2 jam, — setelah proses sonikasi dan hidrotermal 3 jam)

Selulosa murni mempunyai nilai kistalinitas sebesar 50,8%. Proses sonikasi hidrotermal dengan tekanan yang semakin tinggi menghasilkan kristalinitas yang lebih tinggi dari selulosa murni. Pada proses sonikasi dan hidrotermal dengan tekanan 70 bar pada suhu 155°C (Gambar 4.13), kristalinitas naik menjadi 63,74% selama proses sonikasi dan hidrotermal selama 2 jam dan 66,13% setelah mengalami proses hidrotermal selama 3 jam.

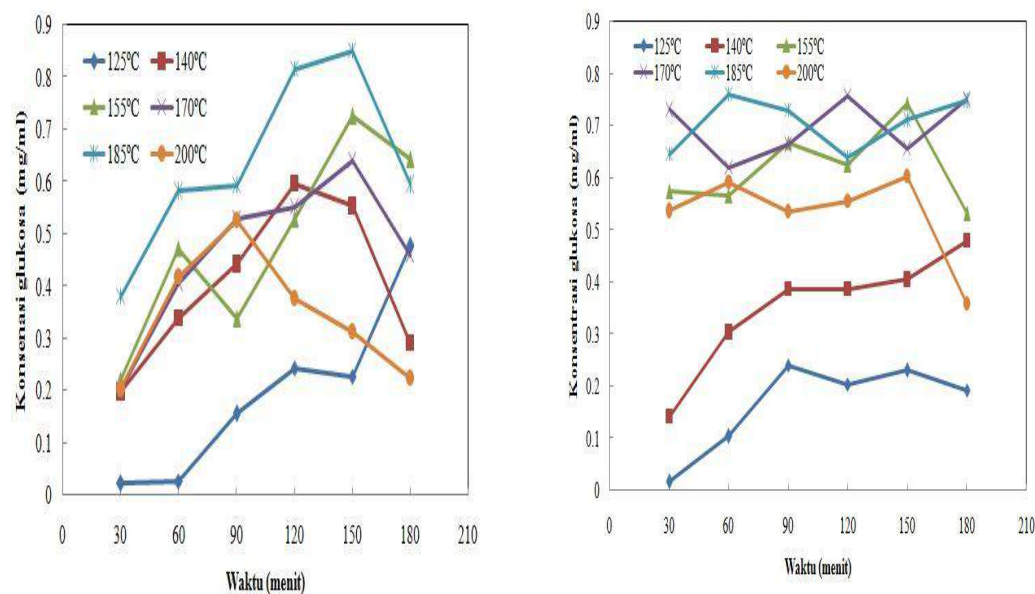
Perubahan kistalinitas menjadi lebih besar tersebut disebabkan proses degradasi selulosa mengikuti *shrinking core model* (Sasaki dkk, 2004). Proses degradasi tersebut diawali dengan pengelupasan lapisan selulosa menjadi fragmen yang lebih kecil agar lebih mudah diubah menjadi oligomer dan monomer. Setelah terbentuk oligomer dan monomer proses degradasi dilanjutkan dengan peeling di layer lapisan penyusun kristal selulosa selanjutnya, sedangkan oligomer dan monomer yang terbentuk diubah menjadi produk degradasi lanjut. Proses tersebut terus berjalan sampai akhirnya mencapai bagian inti dari kristal selulosa yang masih mempunyai struktur yang rapat dan kristalinitasnya tinggi. Hal tersebut yang menyebabkan kenaikan kristalinitas dan pegasaran peak pada intensitas tertentu.

4.4 Perbandingan Hasil Analisa DNS pada Degradasi Selulosa dengan Proses Hidrotermal dan Kombinasi Proses Sonikasi dan Hidrotermal

Proses hidrolisis selulosa menggunakan proses hidrotermal dan kombinasi antara proses sonikasi dan hidrotermal memberikan hasil konsentrasi gula pereduksi yang berbeda. Perbandingan dari hasil konsentrasi tersebut berdasarkan proses hidrolisis pada berbagai suhu dan tekanan 70 dan 200 bar. Berikut adalah grafik perbandingan konsentrasi gula pereduksi pada tekanan 70 dan 200 bar. Pada Gambar 4.14, di tekanan 70 bar konsentrasi gula pereduksi yang dihasilkan dari proses sonikasi dan hidrotermal menghasilkan konsentrasi gula pereduksi yang lebih tinggi dibandingkan proses hidrotermal saja. Di tekanan 200 bar (Gambar 4.14) konsentrasi gula pereduksi yang dihasilkan dari proses sonikasi dan hidrotermal menghasilkan konsentrasi gula pereduksi yang sedikit lebih rendah dibandingkan proses hidrotermal saja. Akan tetapi konsentrasi gula pereduksi yang dihasilkan melalui proses sonikasi lebih cepat mencapai nilai maksimum dibandingkan konsentrasi gula pereduksi yang dihasilkan melalui proses hidrotermal saja.



Gambar 4.14 Perbandingan konsentrasi gula pereduksi melalui proses (a) hidrotermal 70 bar (b) sonikasi dan hidrotermal 70 bar



Gambar 4.15 Perbandingan konsentrasi gula pereduksi melalui proses (a) hidrotermal 200 bar (b) sonikasi dan hidrotermal 200 bar

Hal tersebut dikarenakan pada proses pretreatment sonikasi terjadi proses pengrusakan pada permukaan selulosa oleh *microjet* menjadi fragmen selulosa yang lebih pendek, sehingga rate degradasi menjadi oligomer dan monomer akan lebih cepat dan akan memperpendek waktu hidrotermal. Proses sonikasi juga dapat mempermudah proses degradasi menjadi oligomer dan monomer akibat proses pengrusakan permukaan selulosa yang awalnya kristalin menjadi sedikit amorf, sehingga ion yang berfungsi untuk

melakukan proses degradasi akan lebih mudah melakukan penetrasi dan lebih banyak fragmen selulosa yang diubah menjadi oligomer dan monomer.

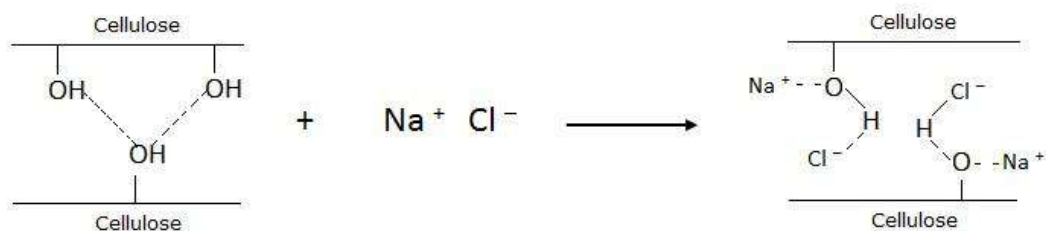
Pada grafik tersebut pada suhu 140,155, dan 185 °C terjadi kenaikan konsentrasi gula pereduksi yang signifikan dibandingkan suhu lainnya. Suhu 140°C, kenaikan konsentrasi glukosa cenderung meningkat dibandingkan suhu 155 °C karena pada suhu 140 °C produksi ion H^+ yang dihasilkan dari proses disosiasi dan hidrotermal masih belum maksimal sehingga rate hidrolisis selulosa membentuk gula pereduksi belum berjalan maksimal. Konsentrasi glukosa tertinggi dicapai menggunakan proses hidrotermal pada tekanan 200 bar selama 120 menit. Untuk tekanan 70 dan 200 bar, konsentrasi gula pereduksi cenderung terus mengalami peningkatan lalu mengalami penurunan di menit ke 180 pada saat proses hidrotermal. Hal tersebut dikarenakan semakin lama waktu hidrotermal mengakibatkan terbentuknya produk degradasi lanjut setelah proses pemotongan rantai selulosa menjadi monomer gula pereduksi.

Suhu 155°C, kenaikan konsentrasi glukosa cenderung naik turun dibandingkan suhu 140 °C karena suhu proses hidrotermal yang semakin tinggi mengakibatkan nilai disosiasi konstan dari asam karboksilat yang semakin besar. Jumlah ion H^+ yang diproduksi mencapai maksimum sehingga proses pemotongan rantai selulosa menjadi oligomer dan monomer gula pereduksi semakin sering terjadi dan diikuti dengan rate pembentukan produk degradasi lanjut yang lebih cepat pula. Konsentrasi glukosa tertinggi dicapai menggunakan proses hidrotermal pada tekanan 70 bar dengan proses sonikasi dan hidrotermal selama 120 menit. Sedangkan untuk tekanan 200 bar, konsentrasi glukosa pada proses sonikasi dan hidrotermal lebih tinggi dari pada menggunakan kombinasi hidrotermal saja. Hal ini dikarenakan proses sonikasi dapat merusak struktur permukaan selulosa yang awalnya kristalin menjadi sedikit amorf dan membantu akses asam oksalat untuk melakukan pemotongan ikatan glikosidik. Selain itu, melalui proses sonikasi partikel selulosa mengalami *swelling* yang dapat menjadikan permukaan kristal selulosa lebih reaktif. Kemudian proses hidrolisis berjalan mengikuti teori *shrinking core* laju hidrolisis selulosa rata-rata akan semakin meningkat jika suhu reaksi semakin tinggi. Sehingga selulosa yang mengelupas dan bereaksi dengan pelarutnya akan semakin banyak menyebabkan produk berupa gula pereduksi yang dihasilkan semakin tinggi (Sasaki,2004).

4.5 Mekanisme Reaksi Proses Degradasi Selulosa

Pemotongan rantai selulosa menjadi oligomer dan glukosa dipengaruhi dengan adanya peranan NaCl, asam oksalat, air dan N₂. Penggunaan komponen-komponen ini dilakukan karena selulosa merupakan molekul yang memiliki struktur kuat karena adanya ikatan hidrogen intermolekuler dan intramolekuler yang melindungi ikatan glikosidik. Oleh karena itu, ikatan hidrogen harus dirusak agar dapat memutus ikatan glikosidik antar rantai unit glukosanya. Pemotongan ikatan hidrogen dapat dilakukan dengan penambahan NaCl sebagai cairan cairan ionik sehingga ikatan glikosidik dapat diserang ion H⁺ dari asam oksalat, dan air,.

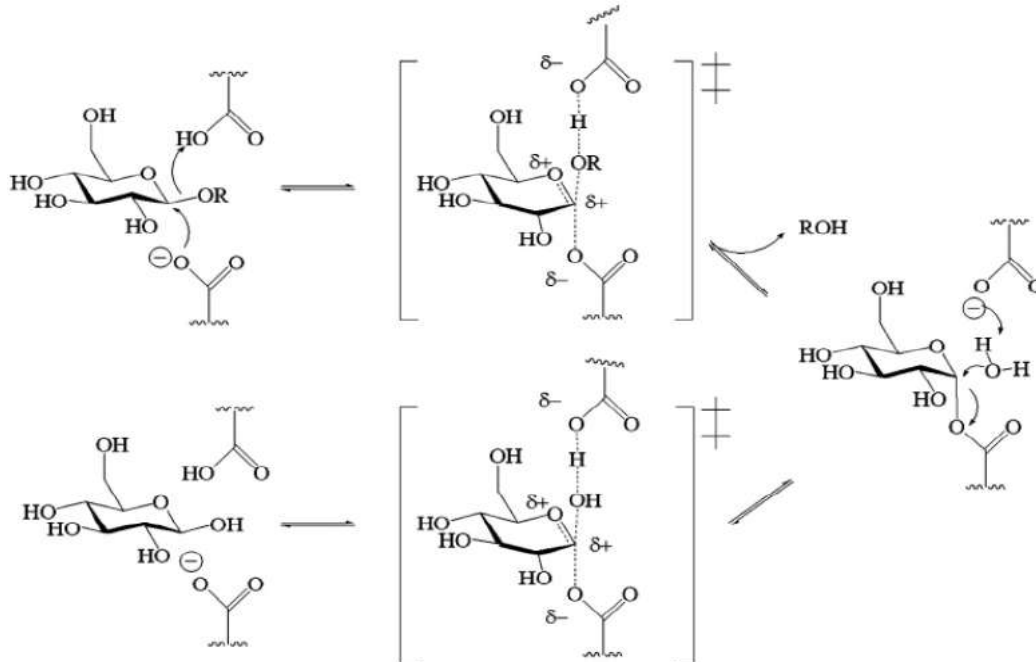
Cairan ionik muncul sebagai alternatif pelarut untuk mengatasi aksesibilitas dari katalis pada struktur kristalinitas dari selulosa. Ion dari cairan ionik akan berinteraksi dan merusak ikatan hidrogen inter-/intramolekuler. Pada kondisi hidrotermal, ion pada NaCl akan berdisosiasi menjadi ion individu yaitu ion Na⁺ dan Cl⁻. Kation Na⁺ akan berikatan dengan atom oksigen hidroksil dari selulosa dan anion Cl⁻ akan berikatan dengan proton hidroksil dari selulosa. Peristiwa ini menunjukkan perusakan ikatan hidrogen sehingga memfasilitasi pelarutan selulosa dengan cairan ionik. Setelah proses hidrotermal dilakukan pendinginan secara mendadak, maka ion Na⁺ dan Cl⁻ akan kembali berikatan dan membentuk NaCl. Berikut ini Gambar 4.16 merupakan mekanisme pemutusan ikatan hirogen pada selulosa.



Gambar 4.16 Mekanisme reaksi pelarutan selulosa pada NaCl

Setelah NaCl merusak ikatan hidrogen, maka akan memudahkan ion H⁺ dari disosiasi air, asam karbonat, dan asam oksalat untuk masuk menyerang ikatan glikosidik selulosa. Pengaruh ion H⁺ dari disosiasi air dan asam karbonat telah dijelaskan pada subbab 4.2. Sedangkan untuk mekanisme pemutusan ikatan ikatan glikosidik oleh asam dikarboksilat dapat dianalogikan seperti enzim glikosidase karena enzim ini juga mengandung dua asam karboksilat. Asam dikarboksilat yang mengalami deprotonasi

hanya satu karboksilat dan berperan sebagai basa yang kehilangan proton selama menyerang karbon anomerik. Sedangkan asam karboksilat lainnya berperan sebagai residu asam yang mengalami protonasi (Rempel dan Withers, 2008).



Gambar 4.17 Mekanisme reaksi pemotongan ikatan glikosidik pada selulosa (Rempel dan Withers, 2008)

Gambar 4.17 merupakan mekanisme reaksi pemotongan ikatan glikosidik pada selulosa, dimana salah satu asam karboksilat memberikan ion H^+ (deprotonasi) pada pusat anomerik dan membentuk suatu glikosil menengah. Pada saat yang sama, residu lain berfungsi sebagai katalis asam dan mengalami protonasi oksigen glikosidik. Glikosil yang telah terbentuk dihidrolisis oleh air dengan residu lainnya berperan sebagai katalis basa yang mengalami deprotonasi molekul air.

BAB 5

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

1. Proses hidrotermal pada tekanan 70 bar menghasilkan konsentrasi gula pereduksi maksimum 0,633401 mg/ml pada suhu 140°C selama 180 menit, sedangkan pada kombinasi proses sonikasi dan hidrotermal pada tekanan 70 bar menghasilkan konsentrasi gula pereduksi maksimum 0,76647 mg/ml pada suhu 155°C selama 120 menit
2. Kombinasi proses sonikasi dan hidrotermal pada tekanan 200 bar menghasilkan konsentrasi gula pereduksi maksimum 0,84996 mg/ml pada suhu 185 °C selama 150 menit, sedangkan pada kombinasi proses sonikasi dan hidrotermal pada tekanan 200 bar menghasilkan konsentrasi gula pereduksi maksimum 0,760648 mg/ml pada suhu 185°C selama 60 menit
3. Analisa DNS menunjukkan semakin tinggi suhu proses hidrotermal terjadi kenaikan konsentrasi glukosa pada waktu yang semakin pendek.

5.2 Saran

1. Perlu dilakukan analisa PSA untuk beberapa variabel.
2. Perlu dilakukan analisa HPLC untutk mengetahui kadar produk hasil degradasi selulosa.

DAFTAR PUSTAKA

- Amarasekara A. and Wiredu B. 2011. “*Degradation of Cellulose in Dilute Aqueous Solutions of Acidic Ionic Liquid 1-(1-Propylsulfonic)-3-methylimidazolium Chloride, and p-Toluenesulfonic Acid at Moderate Temperatures and Pressures*”. American Chemical Society.
- Arai, K, . 2002. “*Supercritical Fluid Molecular Interaction, Physical Properties and New Application.*” Springer, Berlin.
- Caesaria M. A. and Belvanita N.. 2011. “*Pengaruh Sonikasi sebagai Perlakuan Awal pada Degradasi Selulosa untuk Memperoleh Oligosakarida dengan Metode Hidrotermal*”. Sripsi Teknik Kimia ITS, Surabaya.
- Chen W., Yu H., Liu Y., Chen P., Zhang M., Hai Y.. 2011. “*Individualization of Cellulose Nanofibers from Wood Using High-Intensity Ultrasonication Combined with Chemical Pretreatment*”. Carbohydrate Polymers. 83, 1804-1811.
- Feng L. dan Chen Z.. 2008. “*Research Progress on Dissolution and Functional Modification of Cellulose in Ionic Liquids*”. J Mol Liq. 142, 1-5.
- Gogate Parag R. 2002. “*Cavitation: an Auxilary Technique in Wastewater Treatment Schemes.*”Advences in Environmental Research 6335-358.
- Guo H., Qi X., Li L., Smith R. L.. 2012. “*Hydrolysis of Cellulose Over Functionalized Glucose-Derived Carbon Catalyst in Ionic Liquid*”. Bioresource Technology. 116, 355-359.
- Model*”. International Journal of Chemical and Biological Engineering. 2:4.
- Mosier N. 2002.” *Characterization of Acid Catalytic Domain for Cellulose Hydrolysis and Glucose Degradation*”. Biotechnol Bioeng. 2002 Sep 20;79(6):610-8.
- Mosier N. 2008.” *Characterization of DicarboxylicAcid for Cellulose Hydrolysis and Glucose Degradation*”. Willey One Library.
- Mosier N. 2008.” Kinetic modeling analysis of maleic acid-catalyzed hemicellulose hydrolysis in corn stover”. Willey One Library.
- Kruse A., E. Dinjus. 2007. “*Hot Compressed Water as Reaction Medium and Reactant Properties and Synthesis Reactions.*” Journal of Supercritical Fluids, Vol. 39, 362-380.
- Pinjari, Pandit.. 2010. “*Cavitation Milling of Natural Cellulose to Nanofibrils.*” Journal of Ultrasonics Nanochemistry, Vol. 17, 845-852.

- Rempel B. P. dan Withers S. G.. 2008. "*Covalent Inhibitor of Glycosidases and Their Application in Biochemistry and Biology*". *Glycobiology* 18:8, 570-586.
- Rogalinski T., K. Liu, T. Albrecht, G. Brunner. 2007. "*Hydrolysis Kinetics of Biopolymers in Subcritical Water*." *Journal of Supercritical Fluids* 46, 335-341.
- Sakaki T., M. Shibata, T. Miki, H. Hirose, N. Hayashi. 1996. "*Reaction Model of Cellulose Decomposition in Near-critical Water and Fermentation of Products*". *Bioresource Technology* 58, 197-202.
- Sasaki M., B. Kabyemela, R. Malaluan, S. Hirose, N. Takeda., T. Adschiri, K. Arai. 1998. "*Cellulose Hydrolysis in Subcritical and Supercritical Water*". *Journal of Supercritical Fluids* 13, 261-268.
- Sasaki M., Fang Z., Fukushima Y., Adschiri T., Arai K.. 2000. "*Dissolution and Hydrolysis of Cellulose in Subcritical and Supercritical Water*". *Ind. Eng. Chem.* 39, 2883-2890.
- Sasaki M., Adschiri T., Arai K.. 2003. *Production of Cellulose II from Native Cellulose by Near- and Supercritical Water Solubilization*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 51, 5376-5381.
- Sasaki M., Adschiri T., Arai K.. 2004. "*Kinetics of Cellulose Conversion at 25 Mpa in Sub- and Supercritical Water*". *AIChE*. Vol. 50, No. 1.
- Stein T., Grande P., Sibilla F., Commandeur U., Fischer R., Leitner W., Maria P. D.. 2010. "*Salt-Assisted Organic-Acid-Catalyzed Depolymerization of Cellulose*". *Green Chemistry*. 12, 1844-1849.
- Suslick Kenneth S. 1994. "*The Chemistry of Ultrasound*." *Encyclopedia Britannica*: Chicago, pp 138-155.
- Yan Zhao, Wen-Jing Lu, Hong-Tao Wang. 2009. "*Supercritical Hydrolysis of Cellulose for Oligosaccharide Production in Combined Technology*." *Chemical Engineering Journal* 150, 411-417.
- Yu Yun, Hongwei Wu. 2010. "*Significant Differences in the Hydrolysis Behaviour of Amorphous and Crystalline Portions within Microcrystalline Cellulose in Hot-Compressed Water*." *Ind. Eng. Chem. Res*, 49, 3902-3909.
- Zhou C. H., Xi Xia, Lin C. X., Tong D. S., Beltramini J.. 2011. "*Catalytic Conversion of Lignocellulosic Biomass to Fine Chemical and Fuels*". *Chem Soc Rev*. 40, 5588-5616.

APPENDIKS A

1. Pembuatan larutan selulosa-NaCl-asam oksalat

Larutan selulosa-NaCl-asam oksalat dibuat sebanyak 100 ml.

- a. Membuat larutan asam oksalat ($C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$) dengan konsentrasi 0,1 M

$$BM_{\text{asam oksalat}} = 126 \text{ g/mol}$$

$$M \times V = n$$

$$0,1 \text{ M} \times 0,1 \text{ L} = 0,01 \text{ mol}$$

$$n_{\text{asam oksalat}} = \frac{\text{massa}}{BM}$$

$$\text{massa} = 0,01 \text{ mol} \times 126 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 1,26 \text{ g}$$

Jadi, larutan asam oksalat 0,1 M dibuat dengan 1,26 gram asam oksalat ditambahkan air hingga 100 ml.

- b. Membuat larutan 20% wt NaCl dalam larutan asam oksalat

Menentukan massa NaCl dengan mengetahui massa larutan asam oksalat dari hasil pengukuran densitas menggunakan piknometer.

$$\text{Massa piknometer kosong} = 13,1056$$

$$13,1053$$

$$\underline{13,1051}$$

$$\text{Rata-rata} = 13,1053$$

$$\text{Massa piknometer} + H_2O = 23,0748$$

$$23,0743$$

$$\underline{23,0730}$$

$$\text{Rata-rata} = 23,0740$$

$$\text{Massa piknometer} +$$

$$= 23,1100$$

$$\text{larutan asam oksalat} \quad 23,1095$$

$$\underline{23,1085}$$

$$\text{Rata-rata} = 23,1093$$

$$\text{Suhu } H_2O = 29^\circ\text{C} \text{ maka densitasnya sebesar } 0,9959478 \text{ g/cm}^3$$

$$0,9959478 \frac{g}{cm^3} = \frac{(23,0740 - 13,1053)g}{V}$$

$$V_{piknometer} = 10,0092 \text{ cm}^3 = 10,0092 \text{ ml}$$

$$\rho_{asam\ oksalat} = \frac{(23,1093 - 13,1053)g}{10,0092 \text{ ml}} = 0,99948 \frac{g}{ml}$$

Jika membuat larutan sebanyak 100 ml, maka:

$$massa = \rho \times V = 0,99948 \frac{g}{ml} \times 100 \text{ ml} = 99,948 \text{ g}$$

$$\%wt \text{ NaCl} = \frac{massa \text{ NaCl}}{massa \text{ NaCl} \times massa \text{ larutan asam oksalat}}$$

$$20\% \text{ wt} = \frac{massa \text{ NaCl}}{massa \text{ NaCl} \times 99,948g}$$

$$massa \text{ NaCl} = 42,8348 \text{ g}$$

Jadi, larutan NaCl-asam oksalat dibuat dengan 42,8348 g NaCl ditambahkan larutan asam oksalat hingga 100 ml.

- c. Membuat larutan selulosa dengan konsentrasi 20 g/L dengan menimbang 2 g selulosa kemudian ditambahkan air hingga 100 ml.

2. Analisa DNS

2.1 Pembuatan reagen DNS:

- a. Membuat larutan DNS dengan menambahkan 1 g DNS dalam 50 ml aquadest.
- b. Menbuat larutan NaOH dengan menambahkan 1,6 g NaOH dalam 15 ml aquadest.
- c. Mencampurkan larutan DNS dan larutan NaOH hingga homogen dengan memanaskan dalam waterbath pada suhu 45°C.
- d. Menambahkan 30 g potassium sodium tartrate dan menambahkan aquadest hingga 100 ml.

2.2 Proses pengenceran larutan standart glukosa:

- a. Membuat larutan induk konsentrasi 1 mg/ml dengan menimbang glukosa sebanyak 50 mg kemudian menambahkan air hingga 50 ml.

- b. Melakukan pengenceran dengan konsentrasi 0,10; 0,12; 0,14; 0,16; 0,18; 0,20; 0,25; 0,30 mg/ml dalam 10 ml.

Missal, membuat konsentasi 0,10 mg/ml

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$1 \text{ mg/ml} \times V_1 = 0,10 \text{ mg/ml} \times 10 \text{ ml}$$

$$V_1 = 1 \text{ ml}$$

Jadi, larutan 0,10 mg/ml dibuat dengan mengambil larutan induk sebanyak 1 ml dan menambahkan aquadest hingga 10 ml.

- c. Melakukan pengenceran konsentrasi lainnya dengan cara yang sama.

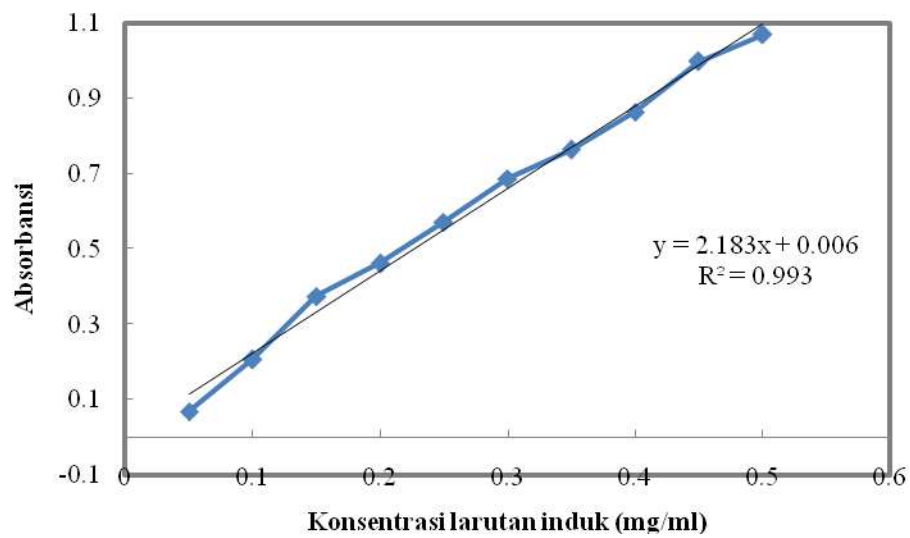
2.2 Membuat kurva kalibrasi:

- Menyiapkan larutan standart glukosa dengan konsentrasi 0,10; 0,12; 0,14; 0,16; 0,18; 0,20; 0,25; 0,30 mg/ml.
- Mengambil larutan standart sebanyak 1 ml dan memasukkan ke dalam tabung reaksi.
- Menambahkan 3 ml reagen DNS.
- Memanaskan pada suhu 100°C selama 10 menit, kemudian mendinginkan dalam air es secara mendadak untuk menghentikan reaksi.
- Menambahkan 2 ml aquadest.
- Membaca absorbansinya dengan panjang gelombang 502 nm pada masing-masing konsentrasi.
- Membuat kurva kalibrasi konsentrasi vs absorbansi sehingga didapatkan persamaan garis linearnya.
- Persamaan garis linearnya digunakan untuk menentukan konsentrasi glukosa pada sample.

Contoh:

Tabel A.1. Nilai absorbansi pada berbagai konsentrasi

Konsentrasi (mg/ml)	Absorbansi 1	Absorbansi 2	Absorbansi rata- rata
0.00	0.000	0.000	0.000
0.05	0.069	0.069	0.069
0.1	0.207	0.207	0.207
0.15	0.374	0.374	0.374
0.20	0.462	0.462	0.462
0.25	0.572	0.572	0.572
0.30	0.687	0.687	0.687
0.35	0.764	0.764	0.764
0.40	0.864	0.864	0.864
0.45	0.998	0.998	0.998
0.50	1.07	1.07	1.07



Gambar A.1. Kurva kalibrasi standart glukosa

Tabel A.2. Contoh hasil perhitungan konsentrasi glukosa untuk kombinasi proses sonikasi dan hidrotermal selama 1 jam

Suhu (°C)	Absorbansi 1	Absorbansi 2	Absorbansi rata-rata	Konsentrasi (mg/ml)
125	0.199	0.208	0.209	0.0994
140	0.264	0.262	0.263	0.143543
155	0.482	0.480	0.481	0.305939
170	1.04	1.015	0.101	0.3894
185	1.195	1.199	1.175	0.4488
200	1.336	1.358	1.2767	0.4858

Contoh perhitungan

Persamaan garis linear:

$$y = 2.183x + 0,006$$

Absorbansi rata-rata pada suhu 125°C = 0,209, maka:

$$0,209 = 2.183x + 0,0006$$

$$0,209 + 0,0006 = 2.183x$$

$$x = 0,08267 \text{ mg/ml}$$

Tabel A.3. Hasil perhitungan konsentrasi glukosa untuk proses hidrotermal 70 bar

Suhu	125	140	155	170	185	200
Waktu						
30	0.089048	0.036966	0.376725	0.179294	0.202154	0.195212
60	0.088689	0.143543	0.305939	0.2	0.359066	0.357391
90	0.035428	0.192511	0.479304	0.302454	0.242729	0.359425
120	0.204309	0.31205	0.470906	0.23842	0.306164	0.353202
150	0.122322	0.427748	0.527894	0.18468	0.440096	0.37319
180	0.096589	0.397984	0.523695	0.302334	0.189108	0.398564

Tabel A.4. Hasil perhitungan konsentrasi glukosa untuk kombinasi proses sonikasi dan hidrotermal 70 bar

SUHU						
WAKTU	125	140	155	170	185	200
30	0.08267	0.237158	0.557888	0.36104	0.326213	0.439537
60	0.099445	0.393183	0.527894	0.379714	0.432657	0.485759
90	0.129375	0.37254	0.596281	0.397657	0.490949	0.459329
120	0.191407	0.385982	0.766647	0.468937	0.529843	0.440261
150	0.052619	0.466155	0.585483	0.419016	0.415037	0.413831
180	0.204924	0.284686	0.554889	0.388869	0.458001	0.397176

Tabel A.5. Hasil perhitungan konsentrasi glukosa untuk proses hidrotermal 200 bar

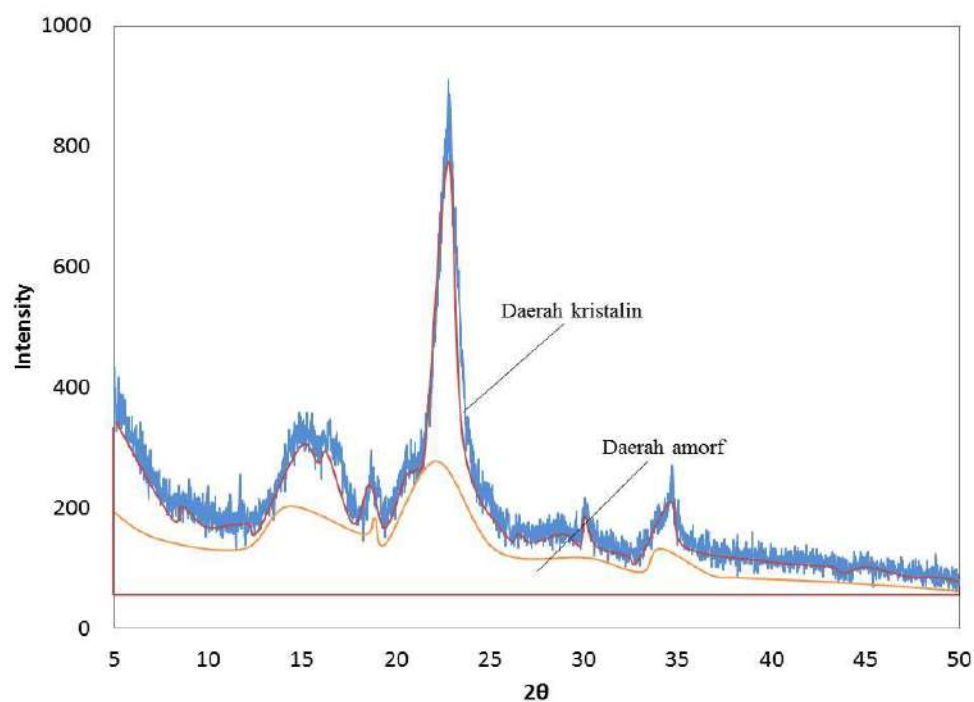
SUHU		
WAKTU	140	155
30	0.197556	0.221996
60	0.338086	0.473184
90	0.442634	0.337407
120	0.59742	0.528174
150	0.553971	0.725051
180	0.291242	0.642906

Tabel A.6. Hasil perhitungan konsentrasi glukosa untuk kombinasi proses sonikasi dan hidrotermal 200 bar

SUHU	140	155
WAKTU		
30	0.142771	0.573485
60	0.304139	0.565087
90	0.386323	0.668266
120	0.387522	0.624475
150	0.405519	0.743851
180	0.479304	0.532094

3. Analisa XRD

Contoh penentuan derajat kristalinitas untuk hidrotermal 70 bar pada suhu 125°C selama 1 jam.



Gambar A.2. Cara penentuan derajat kristalinitas

$$\begin{aligned}\% \text{ Kristalinitas} &= (\text{Luasan kristal} / \text{Luasan total}) \times 100\% \\ &= ((\text{Luasan total} - \text{Luasan amorf}) / \text{Luasan total}) \times 100\% \\ &= ((35207 - 21617) / 35207) \times 100\% \\ &= 38,60\%\end{aligned}$$

Tabel A.7. Hasil perhitungan analisa XRD untuk proses hidrotermal 70 bar

KETERANGAN	LUASAN TOTAL				LUASAN AMORF				LUASAN KRISTAL	%KRISTALINITAS
	1	2	3	Rata2	1	2	3	Rata2		
MURNI	28621	29383	29089	29031	14698	14015	14674	14462	14569	50.18
SONIKASI	17703	17931	17873	17836	11036	11129	11218	11128	6708	37.61
H=155'C 2 jam	35410	35586	34625	35207	21915	21402	21533	21617	13590	38.60
H=155'C 3jam	22895	23407	23609	23304	14627	14716	15978	15107	8197	35.17

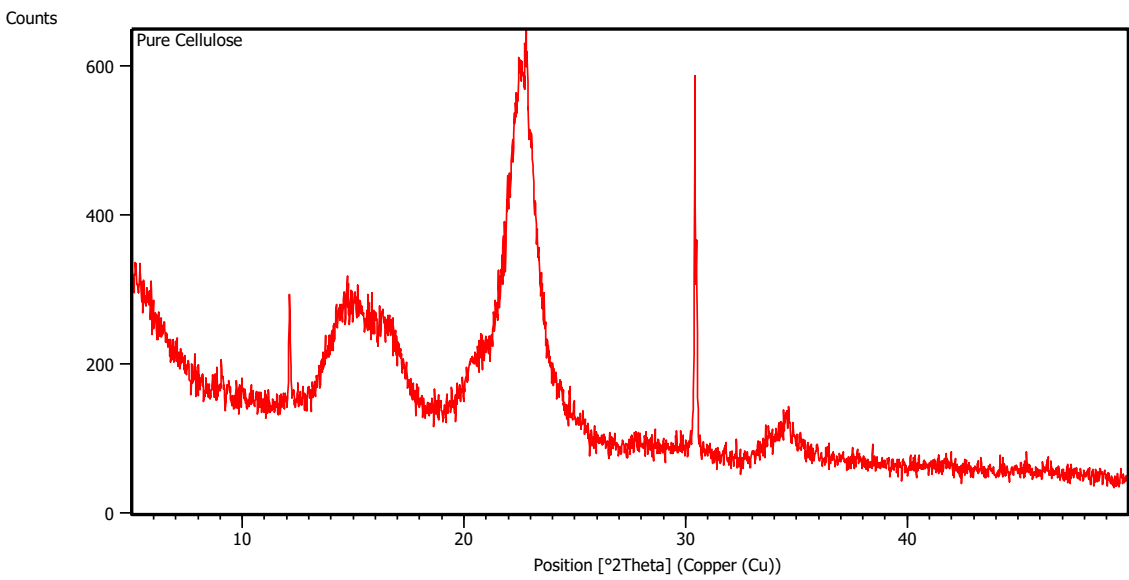
Tabel A.8. Hasil perhitungan analisa XRD untuk kombinasi proses sonikasi dan hidrotermal 200 bar

KETERANGAN	LUASAN TOTAL				LUASAN AMORF				LUASAN KRISTAL	%KRISTALINITAS
	1	2	3	Rata2	1	2	3	Rata2		
MURNI	28621	29383	29089	29031	14698	14015	14674	14462	14569	50.18
SONIKASI	17703	17931	17873	17836	11036	11129	11218	11128	6708	37.61
S + H = 155'C 2 jam	33182	33172	33576	33310	24398	24629	24790	24606	8704	26.13
S + H = 155'C 3 jam	29916	29415	29787	29706	22340	22647	22926	22638	7068	23.79

APPENDIKS B

B.1. Analisa XRD

B.1.1. Selulosa murni

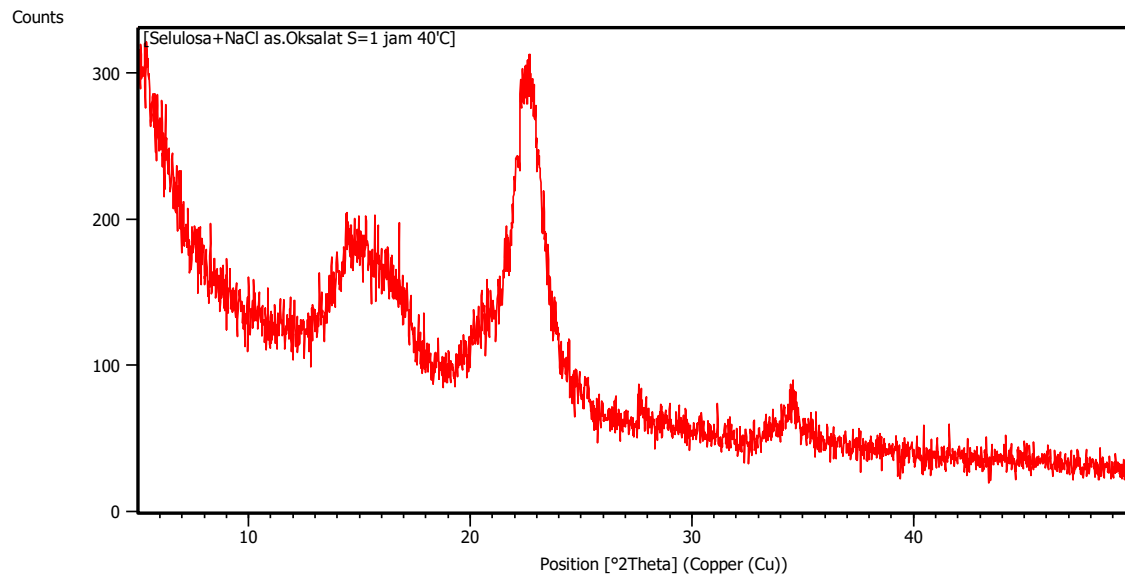


Gambar B.1.1. Grafik XRD untuk selulosa murni

Tabel B.1.1. Data peak untuk selulosa murni

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
12.1298	147.46	0.0669	7.29674	29.44
14.4669	119.70	0.6691	6.12281	23.90
16.5446	95.87	0.9368	5.35827	19.14
22.4928	393.73	0.3346	3.95293	78.61
22.8214	431.20	0.1004	3.89677	86.10
30.4165	500.84	0.0502	2.93882	100.00
34.6023	52.37	0.2007	2.59231	10.46

B.1.2. Sonikasi 40°C

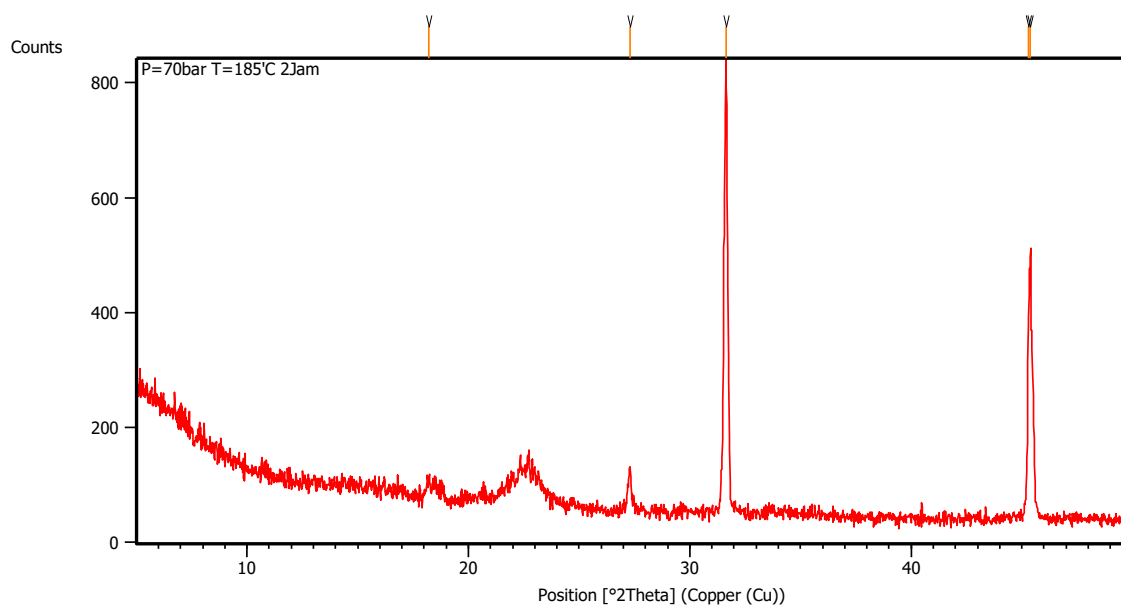


Gambar B.1.2. Grafik XRD untuk sonikasi 40°C

Tabel B.1.2. Data peak untuk sonikasi 40°C

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
22.7243	172.42	0.4015	3.91320	100.00
27.8161	8.36	0.4015	3.20736	4.85
34.5147	23.71	0.5353	2.59869	13.75

B.1.3. Hidrotermal 70 bar, 2 jam, 155°C

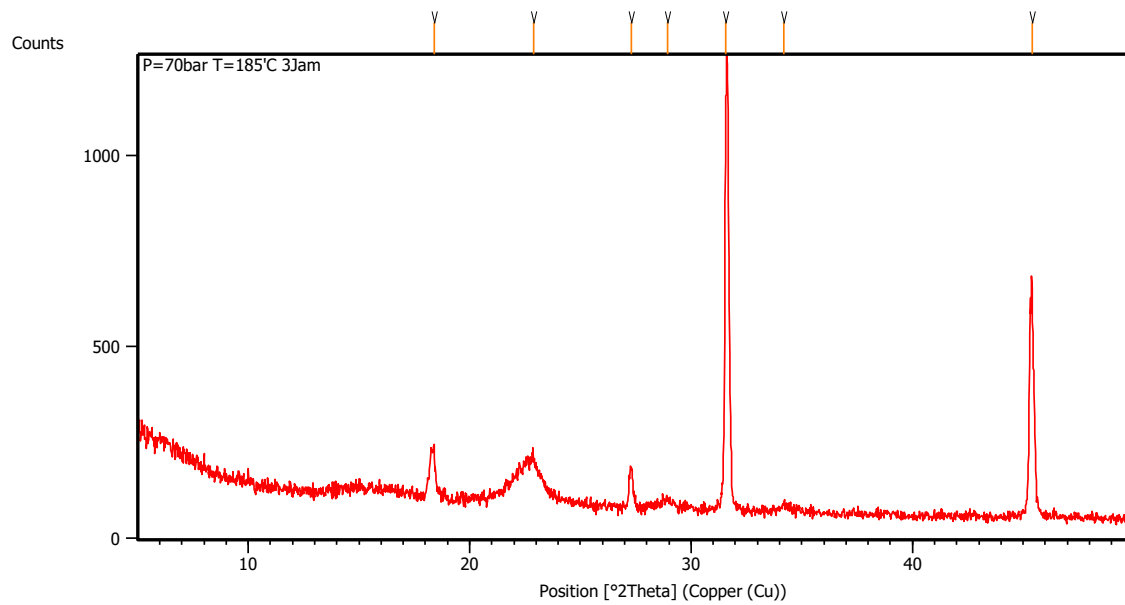


Gambar B.1.3. Grafik XRD untuk hidrotermal 70 bar, 2 jam 155°C

Tabel B.1.3. Data peak untuk hidrotermal 70 bar, 2 jam 155°C

Pos. [$^{\circ}$ 2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [$^{\circ}$ 2Th.]	d-spacing [\AA]	Rel. Int. [%]
18.2050	27.01	0.1673	4.87314	3.39
27.3070	77.85	0.0669	3.26599	9.78
31.6340	795.93	0.0836	2.82844	100.00
45.3027	349.45	0.0816	2.00014	43.90
45.3837	458.51	0.0669	1.99841	57.61

B.1.4. Hidrotermal 70 bar, 3 jam, 155°C

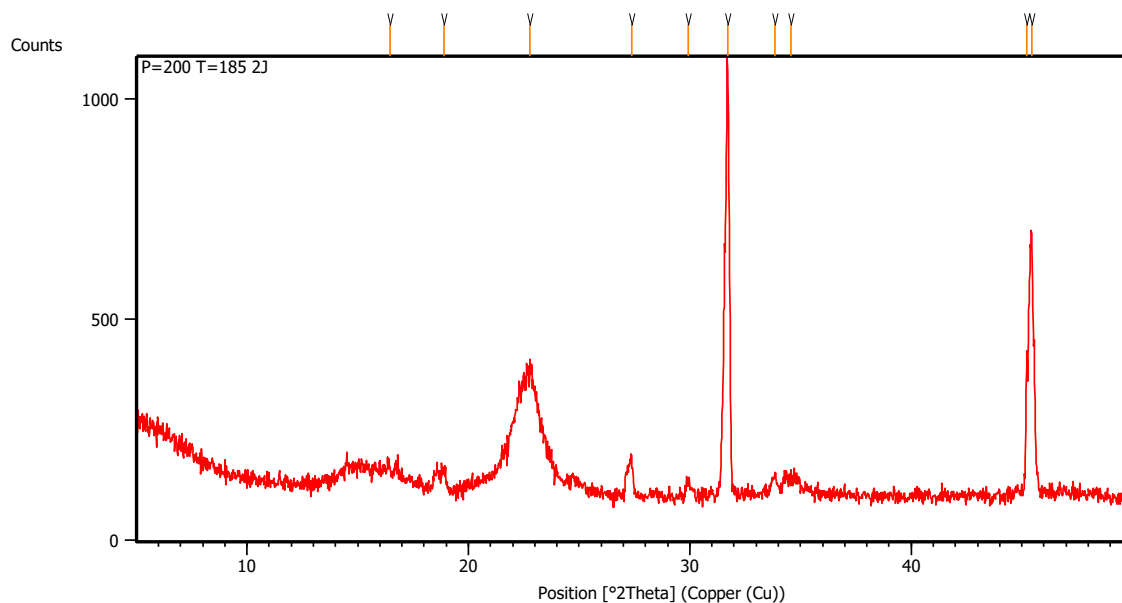


Gambar B.1.4. Grafik XRD untuk hidrotermal 70 bar, 3 jam 155°C

Tabel B.1.4. Data peak untuk hidrotermal 70 bar, 3 jam 155°C

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
18.3968	127.34	0.2342	4.82277	15.07
22.8792	104.27	0.2007	3.88706	12.34
27.2917	97.41	0.1506	3.26779	11.53
28.9545	21.43	0.5353	3.08380	2.54
31.5501	844.76	0.1840	2.83577	100.00
34.1875	20.95	0.4684	2.62280	2.48
45.4026	593.45	0.1506	1.99762	70.25

B.1.5. Hidrotermal 200 bar, 2 jam, 155°C

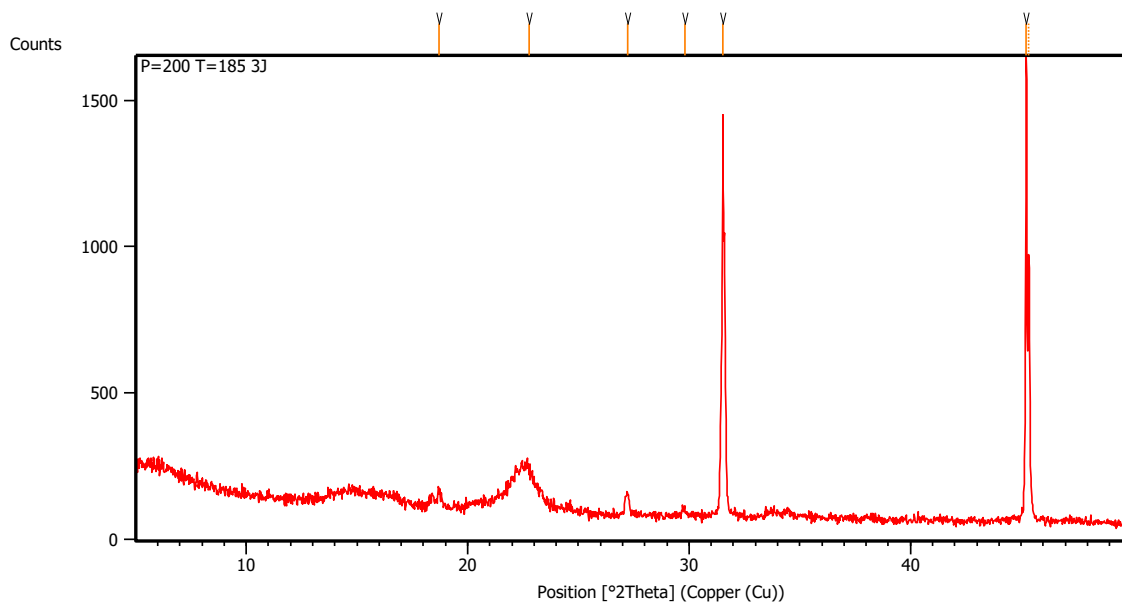


Gambar B.1.5. Grafik XRD untuk hidrotermal 200 bar, 2 jam 155°C

Tabel B.1.5. Data peak untuk hidrotermal 200 bar, 2 jam 155°C

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
16.4755	16.42	0.8029	5.38060	1.71
18.9106	41.22	0.2007	4.69287	4.29
22.7735	227.10	0.6022	3.90485	23.64
27.3691	83.48	0.1338	3.25873	8.69
29.9169	35.97	0.2676	2.98676	3.74
31.7160	960.81	0.1338	2.82132	100.00
33.8508	45.87	0.2007	2.64812	4.77
34.5580	35.68	0.5353	2.59553	3.71
45.2136	287.18	0.0612	2.00387	29.89
45.4505	591.45	0.1673	1.99563	61.56

B.1.6. Hidrotermal 200 bar, 3 jam, 155°C



Gambar B.1.6. Grafik XRD untuk hidrotermal 200 bar, 3 jam 155°C

Tabel B.1.6. Data peak untuk hidrotermal 200 bar, 3 jam 155°C

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
18.7109	54.70	0.1673	4.74250	3.37
22.7909	107.81	0.6022	3.90190	6.65
27.2384	74.58	0.1673	3.27406	4.60
29.7991	21.62	0.4015	2.99829	1.33
31.5275	1369.50	0.0836	2.83776	84.45
45.2334	1621.74	0.0816	2.00304	100.00
45.3576	907.92	0.0612	2.00281	55.98